

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR

STÉPHAN LAFRENIÈRE

OPTIMISATION ET COMPARAISON

DE SÉQUENCES DE BLANCHIMENT

DE PÂTES MÉCANIQUES ET CHIMICO-MÉCANIQUES

JANVIER 1993

TABLE DES MATIERES

	page
REMERCIEMENTS	vii
RESUME	viii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xii
LEXIQUE	xx
1. INTRODUCTION	1
2. THEORIE	3
2.1- La mesure de la blancheur et des couleurs du papier	3
2.2. Chimie du blanchiment au peroxyde d'hydrogène.....	5
2.2.1. Réactions de blanchiment avec la lignine	7
2.2.2. Rôles des additifs chimiques au blanchiment	10
2.2.3. Alcalinité optimale des liqueurs	14
2.3. Chimie du blanchiment à l'hydrosulfite de sodium	22
2.4. Procédés de blanchiment commerciaux	25
3. DESCRIPTION DES METHODES EXPERIMENTALES	30
3.1. Prétraitement de la pâte	30
3.2. Les méthodes et les conditions de blanchiment	33
3.2.1. Blanchiment en un stade	33
3.2.1.1. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène (P)	33
3.2.1.2. Blanchiment à l'hydrosulfite de sodium (Y)	35

3. DESCRIPTION DES METHODES EXPERIMENTALES (suite)

3.2.2. Blanchiment en deux stades	37
3.2.2.1. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades (PP)	37
3.2.2.2. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'hydrosulfite de sodium en deux stades (PY)	38
3.3. Logiciel de simulation par ordinateur GEMS	38
3.4. La fabrication des feuilles, la lecture de la blancheur et des couleurs	48
3.5. La mesure des propriétés physiques	48
3.6. La mesure des propriétés d'effluents	49
4. RESULTATS	50
4.1. Optimisation de la séquence de blanchiment au peroxyde d'hydrogène de pâtes mécaniques et chimico- mécaniques	51
4.1.1. L'importance du lavage de la pâte avant blanchiment	51
4.1.1.1. Effets de lavages sur un mélange commercial 50/50 de pâte PCTM/PMM de sapin/épinette d'une usine de l'Est du Canada	51
4.1.1.2. Effets de lavages sur une pâte PTM d'un mélange de pins du Mexique	54
4.1.1.3. Effet de la concentration en solides dissous sur le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en 1 stade (pâte PCTM de sapin/épinette)	64
4.1.2. Effet de la consistance (Pâte PCTM de sapin/épinette)	70
4.1.3. Effet du pH et de l'agent neutralisant (Pâte PCTM de sapin/épinette de l'Est du Canada et PTM d'épinette de Norvège).....	75

4. RESULTATS (suite)

4.1.4. Optimisation du niveau d'alcalinité d'une liqueur de blanchiment au peroxyde d'hydrogène (Pâte chimico-mécanique de tremble)	89
4.1.4.1. Optimisation de la charge de silicate ..	90
4.1.4.2. Optimisation de l'alcalinité totale	92
4.2. Comparaison de séquences de blanchiment de pâtes mécaniques et chimico-mécaniques (Pâtes chimico-thermomécanique de sapin/épinette)	99
4.2.1. Effet d'un lavage post-blanchiment, sur un stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène (GEMS)	100
4.2.1.1. Effet sur les solides dissous contenus dans la pâte	100
4.2.1.2. Effet sur la recirculation du peroxyde résiduel	101
4.2.2. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades (PP)	104
4.2.3. Blanchiment en deux stades (PY)	109
4.2.4. Comparaison des procédés de blanchiment	111
4.2.4.1. PP (MC-HC) vs P (HC)	111
4.2.4.2. PY (HC-MC) vs P (HC)	113
4.2.4.3. PP (MC-HC) vs PY (HC-MC)	116
4.2.4.4. Stabilité de blancheur à la réversion thermique	118
4.3. Optimisation de la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY) en deux stades	120
4.3.1. Lavage interstade, blanchiment en deux stades peroxyde-hydrosulfite (PY) (pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège)	121

4. RESULTATS (suite)

4.3.2. Effet de la concentration en solides dissous sur le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium (pâte PCTM de sapin/épinette de l'Est du Canada générée en usine pilote)	130
4.4. Effet du prétraitement au DTPA sur les propriétés papetières	133
4.5. Variation des propriétés papetières des pâtes au cours du blanchiment	134
4.5.1. Variations des propriétés papetières des pâtes au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'hydrosulfite de sodium (Pâtes PTM et PMM de sapin/épinette de l'Est du Canada et d'épinette de Norvège)	135
4.5.2. Propriétés de mélanges des pâtes blanchies (Pâte PTM/PMM d'épinette de Norvège)	151
4.6. Considérations environnementales sur les effluents du stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène	159
5. CONCLUSION	162
6. REFERENCES	171
ANNEXE 1: Dessureault, S., Lafrenière, S., Barbe, M.C., Leduc, C., Daneault, C., "Bleaching Processes for the Production of Mechanical and Chemi-mechanical Pulps of High Brightness", pré tirés, <u>1991 CPPA Pacific Coast and Western Branch Meeting</u> , Whistler B.C., 1-18, (mai 1991).....	177
ANNEXE 2: Janknecht, S., Dessureault, S., Lafrenière, S., Barbe, M.C., "Bleaching Processes for the Production of BCTMP Pulps of High Brightness", <u>Tappi Pulping Conference</u> , Orlando, 1-19, (novembre 1991)	195

REMERCIEMENTS

Dans le cadre des travaux de recherche de mon projet de maîtrise, certaines personnes ont été pour moi une source importante d'aide, de conseils, de renseignements et de motivation.

En fait, le personnel de la compagnie Hymac a su m'apporter toute l'aide désirée, leur confiance et leur précieuse collaboration, plus particulièrement Sophie Janknecht, sans oublier Daniel Bergeron, Sylvie Dessureault et Christian Viel. Les bourses d'études que j'ai reçues de cette compagnie m'ont également permis d'atteindre certains objectifs de cheminement, et je l'en remercie.

Je remercie également le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, et plus particulièrement Claude Daneault pour toutes les différentes particularités reliées au mémoire, et Céline Leduc pour son excellente collaboration en laboratoire et dans la préparation des séminaires.

Je m'en voudrais aussi d'oublier mon directeur de thèse, le Dr Michel C. Barbe pour les idées apportées à mon projet, pour la confiance et la supervision de tous mes efforts.

Finalement, je remercie sincèrement mes parents pour leur support moral toujours constant et leur encouragement apportés tout au long de ce projet.

RESUME

Une optimisation de variables affectant les coûts de blanchiment, telles que le lavage de la pâte avant blanchiment, la consistance de blanchiment, le pH et le produit de neutralisation après le blanchiment ainsi que le taux d'alcalinité des liqueurs de blanchiment, a été réalisée. Elle a permis de déterminer entre autres, qu'un lavage de la pâte avant blanchiment, qu'une haute consistance, qu'une neutralisation à un pH de 5,5 avec le métabisulfite de sodium et que l'augmentation du taux d'alcalinité des liqueurs, permettent d'améliorer le gain de blancheur en plus de réduire la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire. Par la suite, une comparaison des séquences commerciales de blanchiment impliquant le peroxyde d'hydrogène et l'hydrosulfite de sodium (P, PP et PY) a été réalisée. Cette comparaison implique, en plus de l'analyse des blancheurs et des coordonnées de couleurs (CIE L^* et b^*), l'utilisation du logiciel de simulations GEMS qui permet d'obtenir les quantités de peroxyde d'hydrogène nécessaires et les coûts associés aux produits chimiques et ce, tenant compte des solides dissous et des matières extractibles véhiculés par la pâte. La séquence peroxyde-hydrosulfite (PY) fut déterminée comme la meilleure, laquelle allie les meilleures blancheurs aux plus faibles coûts. En effet, elle permet une réduction des coûts de l'ordre de 10 à 30%, comparativement aux séquences de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un et deux stades.

Cette séquence a ensuite été optimisée au niveau principalement du traitement interstade (entre P et Y), où il est possible d'envisager ou non un lavage, lequel à première vue permettrait de réduire le contenu en solides dissous inorganiques résiduels (provenant des produits chimiques du blanchiment au peroxyde d'hydrogène), du premier stade vers le second stade à l'hydrosulfite de sodium. Finalement, on a étudié l'effet du blanchiment sur les propriétés mécaniques. Différentes séquences ont été évaluées (Y, P, PP et PY), permettant de constater que les séquences de blanchiment, comportant au moins un stade au peroxyde d'hydrogène, provoquent en général une augmentation des propriétés mécaniques de la pâte. Le blanchiment en un stade à l'hydrosulfite de sodium ou le second stade de la séquence PY maintiennent essentiellement les propriétés déjà acquises des pâtes.

LISTE DES TABLEAUX

2.1.	Procédés de blanchiment commerciaux	Page 25
3.1.	Exemple de résultats de calculs de l'efficacité de lavage théorique (ELT) pour différents traitements de lavage	33
3.2.	Conditions expérimentales du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade	34
3.3.	Conditions expérimentales du blanchiment à l'hydrosulfite de sodium	36
3.4.	Conditions expérimentales du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades	37
3.5.	Liste des données requises pour la simulation par ordinateur GEMS	40
3.6.	Conditions d'opération et résultats de blanchiment en laboratoire	41
3.7.	Résultats de laboratoire sur les propriétés de résistance et les propriétés optiques des pâtes étudiées	42
3.8a.	Résultats de sortie du traitement de simulation pour les propriétés de blanchiment en un stade	45
3.8b.	Résultats de sortie du traitement de simulation pour les propriétés de blanchiment en deux stades	46
3.9.	Méthodes standard de l'ACPP utilisées pour la préparation et l'analyse des papiers secs	49
3.10.	Méthodes standard de l'ACPP utilisées pour la préparation et l'analyses des propriétés d'effluents	49
4.1.	Résultats de calculs de l'ELT pour différents traitements de lavage, pâte PCTM/PMM de sapin/épinette de l'Est du Canada	52
4.2.	Résultats de calculs de l'ELT pour différents traitements de lavage, pâte PTM de pins du Mexique	54
4.3.	Résultats d'analyses de paramètres environnementaux des filtrats de pâtes PTM et PCTM d'usines de l'Est du Canada et du Mexique	63
4.4.	Signature métallique de filtrat de pâte PTM et PCTM d'usines de l'Est du Canada et du Mexique	63

LISTE DES TABLEAUX (suite)

4.5. Qualité du produit fini pour les procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade, sans presse de lavage post-blanchiment	75
4.6. Effet du pH de neutralisation sur l'efficacité à détruire le peroxyde d'hydrogène, avec le métabisulfite de sodium	76
4.7. Conditions de blanchiment pour l'étude des pH et agents neutralisants, pâtes PTM de sapin/épinette de l'Est du Canada et d'épinette de Norvège	79
4.8. Quantités d'agents neutralisants ajoutés pour obtenir le pH requis	85
4.9. Résultats d'alcalinité totale optimale en fonction du peroxyde d'hydrogène ajouté	96
4.10. Coûts unitaires des produits chimiques utilisés	99
4.11. Qualité du produit fini pour les procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade, avec et sans presse de lavage post-blanchiment	101
4.12. Effet du prétraitement sur les propriétés papetières	134
4.13. Résultats bruts de la DCO et des solides dissous des pâtes PTM et PMM non-blanchies et blanchies	160
5.1. Propriétés papetières des pâtes (et pourcentage de déviation par rapport à la pâte écrue) des pâtes blanchies avec les différents procédés	169
5.2. Propriétés papetières des pâtes (et pourcentage de déviation par rapport à la pâte écrue) des pâtes blanchies avec les différents procédés	170

LISTE DES FIGURES

2.1. Mesure de la blancheur des papiers	3
2.2. Courbes des valeurs de tristimulus pour un observateur standard	4
2.3. Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^*	5
2.4. Réactions du peroxyde d'hydrogène avec la pâte	6
2.5. Alpha et gamma-carbonyles	7
2.6. Formation de méthoxyhydroquinone par oxydation au peroxyde d'hydrogène de l'acétoguainane	8
2.7. Bris de cinnamaldehyde par peroxyde alcalin	9
2.8. Oxydation de chromophores de la lignine	9
2.9. Séquence d'oxydation de la lignine par le peroxyde d'hydrogène	10
2.10. Effet du fer, du cuivre et du manganèse sur la décomposition de peroxyde d'hydrogène en présence de stabilisants variés et de combinaisons de stabilisants	12
2.11. Mécanisme de réactions de décomposition du peroxyde	13
2.12. Effet de la charge de peroxyde d'hydrogène, de la température et du temps de rétention sur l'optimisation du taux d'alcalinité	15
2.13. Taux d'alcalinité totale optimal en fonction de la charge de peroxyde d'hydrogène. Comparaison des expériences de laboratoire et d'usines	17
2.14. Effet de l'addition du silicate de sodium sur le taux d'alcalinité totale optimal et le gain de blancheur	18
2.15. L'importance du lavage avant blanchiment sur le taux d'alcalinité totale optimal	18
2.16. Relation entre la blancheur et le ratio $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$, pour différentes espèces de bois et différents procédés de mise en pâte	20
2.17. Relation entre le domaine optimal du ratio $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ et les procédés de mise en pâte	22
2.18. Réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium	23
2.19. Effet des différents paramètres sur le rendement du blanchiment à l'hydrosulfite de sodium	24

LISTE DES FIGURES (suite)

2.20. Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde d'hydrogène, et entre la luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*), pour différents procédés de blanchiment en un stade	29
2.21. Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde d'hydrogène, et entre la luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*), pour différents procédés de blanchiment en un et deux stades à haute consistance	29
3.1. Schéma descriptif de la procédure de prétraitement/lavage des pâtes	31
3.2. Bloc de simulation GEMS pour une usine de mise en pâte PCTM avec lavage interstade et blanchiment au peroxyde d'hydrogène	44
3.3. Représentation des différents comportements des peroxydes ajoutés, frais et consommés pour la séquence au peroxyde d'hydrogène en deux stades PP (MC-HC)	47
4.1. Effet de l'augmentation de la consistance de pressage et de la sévérité du lavage sur la réponse au blanchiment (pâte de sapin/épinette de l'Est du Canada)	53
4.2. Effet de l'augmentation de la consistance de pressage et de la sévérité du lavage sur la réponse au blanchiment (pâte de pins du Mexique)	53
4.3. Relation entre la luminosité (L^*) de la pâte blanchie et la quantité de peroxyde ajouté, pour différentes consistances de pressage et différents lavages	56
4.4. Relation entre la teinte jaune (b^*) de la pâte blanchie et la quantité de peroxyde ajouté, pour différentes consistances de pressage et différents lavages.	56
4.5. Effet de l'augmentation de la consistance de pressage et de différents lavages sur les coûts de produits chimiques ajoutés en fonction de la blancheur	58
4.6. Relation entre le peroxyde et les coûts de produits ajoutés, en fonction de l'efficacité de lavage théorique (ELT)	58
4.7. Relation entre la quantité de peroxyde résiduel et la quantité de peroxyde ajouté, pour différents traitements de lavage	61
4.8. Relation entre la quantité de peroxyde ajouté et le contenu de la pâte en DCO, en DBO et en SD, pour différentes blancheurs finales obtenues	62

LISTE DES FIGURES (suite)

4.9. Effet de la réduction de la consommation d'eau fraîche sur la blancheur et le gain de blancheur, en fonction de la quantité de peroxyde ajouté et consommé	67
4.10. Effet de la réduction de la consommation d'eau fraîche sur les coûts de blanchiment en fonction de la blancheur	68
4.11. Effet de la réduction de la consommation d'eau fraîche sur la teinte jaune (b^*) en fonction de la quantité de peroxyde ajouté	68
4.12. Effet de la réduction de la consommation d'eau fraîche sur la quantité de peroxyde nécessaire à l'atteinte du gain de blancheur cible.	69
4.13. Diagrammes d'écoulement pour les procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade à moyenne et à haute consistance	71
4.14. Effet de la consistance de blanchiment sur la blancheur	72
4.15. Relation entre la luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*), en fonction de la quantité de peroxyde ajouté, pour différentes consistances de blanchiment	74
4.16. Relation entre les coûts de blanchiment et la blancheur, pour différentes consistances de blanchiment	74
4.17. Effet du pH de neutralisation sur la blancheur, pâte PCTM de sapin/épinette de l'Est du Canada	77
4.18. Relation entre la luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*) et la quantité de peroxyde ajouté pour différents pH de neutralisation (pâte PCTM de l'Est du Canada)	77
4.19. Effet du pH de neutralisation et de l'agent neutralisant sur la blancheur (pâte PTM d'épinette de Norvège)	80
4.20. Effet du pH de neutralisation et de l'agent neutralisant sur la blancheur (pâte PTM de sapin épinette de l'Est du Canada)	80
4.21. Relation entre la blancheur et le temps d'agitation de la neutralisation pour différents pH et agents neutralisants (pâte PTM d'épinette de Norvège)	82
4.22. Relation entre le pH à la désintégration et le volume de métabisulfite ajouté pour obtenir les différents pH (pâte PTM d'épinette de Norvège)	82

LISTE DES FIGURES (suite)

4.23. Relation entre la blancheur et le volume de métabisulfite ajouté pour obtenir les différents pH (pâte PTM d'épinette de Norvège)	84
4.24. Effet de la réversion thermique de blancheur sur les pâtes blanchies et neutralisées à différents pH et agents neutralisants (pâte PTM d'épinette de Norvège, à gauche, pâte PTM de l'Est du Canada, à droite)	84
4.25. Relation entre la blancheur finale et l'alcalinité totale des liqueurs de blanchiment, pour des charges de silicate de 4,2 et 7%, et une charge de peroxyde de 4%	91
4.26. Relation entre la blancheur et la consommation de peroxyde, pour des charges de silicate de 4,2 et 7%, et une charge de peroxyde de 4%	91
4.27. Relation entre la luminosité (L*) et la teinte jaune (b*) en fonction de l'alcalinité totale, pour des charges de silicate de 4,2 et 7%, et une charge de peroxyde de 4%	93
4.28. Effet de l'alcalinité totale des liqueurs de blanchiment sur la blancheur, pour des charges de peroxyde de 2, 4 et 8%	93
4.29. Relation entre la quantité de peroxyde résiduel et l'alcalinité totale, pour des charges de peroxyde de 2, 4 et 8%	95
4.30. Relation entre la luminosité (L*) et la teinte jaune (b*) en fonction de l'alcalinité totale, pour des charges de peroxyde de 2, 4 et 8%	95
4.31. Relation entre la blancheur et le pH initial des liqueurs de blanchiment, pour des charges de 2, 4 et 8%	97
4.32. Relation entre l'alcalinité totale des liqueurs de blanchiment, le pH initial et la charge de peroxyde	97
4.33. Relation entre le rendement de blanchiment en fonction de l'alcalinité totale des liqueurs de blanchiment	98
4.34. Diagramme d'écoulement du procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène à moyenne consistance (MC), avec presse de lavage post-blanchiment	102
4.35. Diagramme d'écoulement du procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène à haute consistance (HC), avec presse de lavage post-blanchiment	102

LISTE DES FIGURES (suite)

4.36. Effet du lavage post-blanchiment sur les coûts de blanchiment en fonction de la blancheur	103
4.37. Relation entre la quantité de peroxyde recyclé et le peroxyde frais	103
4.38. Diagrammes d'écoulement des procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades	105
4.39. Effet de la consistance du second stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades	106
4.40. Relation entre la luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*) en fonction du peroxyde frais, pour les procédés de blanchiment au peroxyde en deux stades	106
4.41. Relation entre les coûts de blanchiment et la blancheur finale, pour les procédés de blanchiment au peroxyde en deux stades	108
4.42. Relation entre la quantité de peroxyde recyclé et le peroxyde frais	108
4.43. Diagramme d'écoulement du procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'hydrosulfite de sodium en deux stades	110
4.44. Réponse de la pâte au procédé de blanchiment au peroxyde et à l'hydrosulfite en deux stades	110
4.45. Comparaison de la réponse de la pâte au blanchiment au peroxyde en un et deux stades à haute consistance	111
4.46. Comparaison de la luminosité (L^*) et de la teinte jaune (b^*) de la pâte blanchie au peroxyde en un et deux stades à haute consistance	112
4.47. Comparaison des coûts de blanchiment associés aux procédés de blanchiment au peroxyde en un et deux stades à haute consistance	112
4.48. Comparaison de la réponse de la pâte au blanchiment à la séquence PY (HC-MC) et au procédé de blanchiment au peroxyde en un stade P (HC)	114
4.49. Comparaison de la luminosité (L^*) et de la teinte jaune (b^*) de la pâte blanchie à la séquence PY (HC-MC) et au procédé de blanchiment au peroxyde à haute consistance P (HC)	114
4.50. Comparaison des coûts de blanchiment associés à la séquence PY (HC-MC) et au procédé de blanchiment au peroxyde en un stade P (HC)	115

LISTE DES FIGURES (suite)

4.51. Comparaison de la réponse de la pâte aux procédés de blanchiment en deux stades PP (MC-HC) et PY (HC-MC)	115
4.52. Comparaison de la luminosité (L^*) et de la teinte jaune (b^*) des pâtes blanchies avec les procédés de blanchiment en deux stades PP (MC-HC) et PY (HC-MC)	117
4.53. Comparaison des coûts de blanchiment associés aux procédés de blanchiment en deux stades PP (MC-HC) et PY (HC-MC)	117
4.54. Effet d'un traitement thermique sur la blancheur finale, pour les séquences de blanchiment en un ou deux stades P (HC), PP (MC-HC) et PY (HC-MC), sur une pâte PCTM de sapin/épinette de l'Est du Canada	119
4.55. Effet d'un traitement thermique sur la blancheur finale, pour les séquences de blanchiment en un ou deux stades P (HC) et PY (HC-MC), sur une pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège	119
4.56. Diagramme d'écoulement du procédé de blanchiment peroxyde-hydrosulfite sans lavage interstade	122
4.57. Diagramme d'écoulement du procédé de blanchiment peroxyde-hydrosulfite avec lavage interstade et neutralisation avant lavage interstade	122
4.58. Relation entre la blancheur et la quantité d'agent de blanchiment total ajouté, ($\%P + \%Y$), pour un traitement interstade avec et sans lavage	124
4.59. Relation entre la blancheur et la quantité de peroxyde ajouté et 1% d'hydrosulfite, pour un traitement interstade avec et sans lavage	124
4.60. Relation entre la teinte jaune (b^*) des pâtes blanchies et la quantité de peroxyde ajouté, pour un traitement interstade avec et sans lavage	127
4.61. Diagramme d'écoulement du procédé de blanchiment peroxyde-hydrosulfite avec lavage interstade et neutralisation post-lavage interstade	127
4.62. Relation entre la blancheur et la quantité d'agent de blanchiment total ajouté ($\%P + \%Y$), pour un traitement interstade avec et sans lavage	128
4.63. Relation entre la blancheur et la quantité de peroxyde ajouté et 1% d'hydrosulfite, pour un traitement interstade avec et sans lavage	128

LISTE DES FIGURES (suite)

4.64. Relation entre la teinte jaune (b*) des pâtes blanchies et la quantité de peroxyde, pour un traitement interstade avec et sans lavage	130
4.65. Effet de la réduction de la consommation d'eau fraîche sur le blanchiment à l'hydrosulfite	131
4.66. Effet des solides dissous du blanchiment au peroxyde sur le stade de blanchiment à l'hydrosulfite	131
4.67. Relation entre l'indice d'égouttage et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY	137
4.68. Relation entre le volume spécifique et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY	139
4.69. Relation entre la longueur de rupture et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY	141
4.70. Relation entre l'indice d'éclatement et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY	142
4.71. Relation entre l'indice de déchirure et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY	145
4.72. Relation entre le coefficient d'absorption et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY	147
4.73. Relation entre le coefficient de diffusion et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY	148
4.74. Relation entre l'opacité et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY	149
4.75. Relation entre les propriétés de résistance des pâtes écruës et les ratios de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège	153
4.76. Relation entre les propriétés optiques des pâtes écruës et les ratios de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège	154
4.77. Relation entre l'indice d'égouttage et la blancheur finale, pour des mélanges de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège	155

LISTE DES FIGURES (suite)

4.78. Relation entre le volume spécifique et la blancheur finale, pour des mélanges de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège	155
4.79. Relation entre les propriétés de résistance des pâtes blanchies et la blancheur finale, pour des mélanges de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège	156
4.80. Relation entre les propriétés optiques des pâtes blanchies et la blancheur finale, pour des mélanges de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège	157
4.81. Relation entre la DCO et les solides dissous des pâtes blanchies et l'alcalinité totale appliquée, pour des mélanges de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège	161
4.82. Relation entre la DCO et les solides dissous des pâtes blanchies et la blancheur finale, pour des mélanges de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège	161

LEXIQUE

Abréviation	Signification
Y	blanchiment à l'hydrosulfite de sodium en un stade
B	blanchiment au borohydrure de sodium en un stade
P	blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade
PP	séquence de blanchiment au peroxyde en deux stades
PY	séquence de blanchiment au peroxyde et à l'hydrosulfite en deux stades
BPY	séquence de blanchiment borohydrure-peroxyde-hydrosulfite
YPP	séquence de blanchiment hydrosulfite-peroxyde-peroxyde
PBP	séquence de blanchiment peroxyde-borohydrure-peroxyde
BPP	séquence de blanchiment borohydrure-peroxyde-peroxyde
PYP	séquence de blanchiment peroxyde-hydrosulfite-peroxyde
PPY	séquence de blanchiment peroxyde-peroxyde-hydrosulfite
DCO	demande chimique en oxygène
DBO	demande biochimique en oxygène
SD	solides dissous
AT	alcalinité totale
ΔISO	gain ou perte de blancheur
ELT	efficacité de lavage théorique
MC	moyenne consistance (12% P, 10% Y)
HC	haute consistance (25%)
PCTM	procédé de mise en pâte chimico-thermomécanique
PCM	procédé de mise en pâte chimico-mécanique
PTM	procédé de mise en pâte thermomécanique
PMM	procédé de mise en pâte mécanique de meule

LEXIQUE (suite)

PMMP	procédé de mise en pâte mécanique de meule pressurisée
PCMR	procédé de mise en pâte chimico-mécanique en raffineur
PMR	procédé de mise en pâte mécanique en raffineur
PAP	procédé de mise en pâte alcaline au peroxyde
PMAP	procédé de mise en pâte mécanique alcaline au peroxyde
DTPA	sel pentasodique de l'acide diéthylènetriamine pentaacétique
EDTA	sel tétrasodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique

1- INTRODUCTION

L'industrie papetière canadienne, face à un marché mondial de plus en plus compétitif, se doit d'optimiser ses opérations pour réduire les coûts de production tout en respectant des normes environnementales de plus en plus exigeantes.

Dans le contexte actuel du marché, plusieurs papetières étudient sérieusement la possibilité de transformer leur opération papetière actuelle, servant à la fabrication du papier journal, pour fabriquer des produits papetiers à plus grande valeur ajoutée dont certains de plus haute blancheur. Il est à prévoir donc qu'un plus grand nombre de systèmes de blanchiment seront installés dans l'avenir, d'où la nécessité de poursuivre une recherche intensive visant à optimiser les conditions de blanchiment sur des pâtes mécaniques et chimico-mécaniques.

Les principales variables affectant les coûts de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un et deux stades, de pâtes mécaniques et chimico-thermomécaniques sont :

- (1) L'espèce de bois
- (2) L'âge du bois/bois mort/bois décomposé
- (3) Le contenu de la pâte en écorce
- (4) La qualité de l'eau fraîche et de l'eau blanche de l'usine
- (5) La température de préchauffage pour le procédé PTM
- (6) Les niveaux de sulfonation pour les procédés PCTM et PCM
- (7) L'efficacité de lavage des presses de lavage interstade
- (8) La stratégie de recirculation de l'eau blanche de l'usine
- (9) La consommation d'eau fraîche de l'usine
- (10) L'efficacité de lavage des presses de la section blanchiment
- (11) La charge de peroxyde
- (12) L'alcalinité de la liqueur de blanchiment
- (13) La consistance de la pâte dans la tour de blanchiment: P
- (14) La consistance de blanchiment dans les tours de blanchiment: PP
- (15) La stratégie de recirculation du peroxyde résiduel
- (16) L'efficacité de mélange de la liqueur avec la pâte

- (17) Le temps de réaction et la température de blanchiment
- (18) La neutralisation de la pâte après blanchiment

Certaines de ces variables dépendent du procédé de mise en pâte, cependant, les variables plus spécifiques au blanchiment (10 à 18), mériteront une attention particulière tout au long de cette étude.

Certains industriels ont déjà trouvé avantage à modifier certains équipements de blanchiment actuels, pour obtenir des consistances plus hautes, des temps de rétention plus courts et des températures plus élevées, ce qui ne se réalise pas sans une optimisation des différentes conditions de blanchiment.

Parmi les variables précédemment mentionnées, une optimisation de certaines d'entre elles fut réalisée au cours de ce projet de thèse en collaboration avec les chercheurs de la compagnie Hymac Ltée. Des résultats de laboratoire sont utilisés comme données initiales dans un logiciel GEMS, servant à la simulation complète d'une usine.

Grâce à ce logiciel, une comparaison de ces divers procédés de blanchiment commerciaux, sous des conditions optimales, a été effectuée. Les résultats sont discutés en termes de gains de blancheur obtenus (blancheur ISO), de la teinte ou de la couleur des pâtes (coordonnée L^* et b^* du système de référence CIE), des coûts de blanchiment au niveau des produits chimiques utilisés et de certaines considérations environnementales.

2. THEORIE

2.1. La mesure de la blancheur et de la couleur des papiers

Toute source lumineuse émet des radiations, lesquelles sont partiellement réfléchies, absorbées ou transmises à travers une surface (figure 2.1). Dans la mesure de la blancheur et des couleurs des papiers, les mesures photométriques sont réalisées sur la lumière transmise et réfléchie.

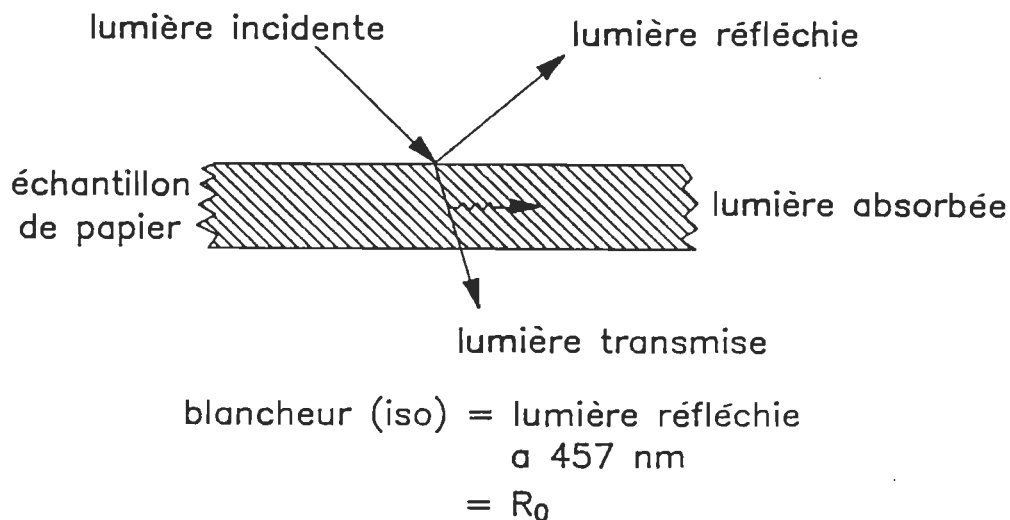


Figure 2.1 Mesure de la blancheur des papiers⁽¹⁾

La colorimétrie est une méthode de mesure de la variation de la réflectance des papiers à travers les longueurs d'ondes couvrant le spectre visible. Il est nécessaire d'effectuer cette mesure quand on veut évaluer la couleur du papier⁽²⁾. Par définition, la blancheur ISO est la quantité de lumière réfléchie à une longueur d'onde de 457 nanomètres (nm).

Les coordonnées de couleurs L^* , a^* , b^* , sont déterminées d'après le système standard CIE. Il faut d'abord calculer les trois stimulus de l'oeil

(tristimulus) X, Y et Z à partir des différentes mesures effectuées à l'aide des filtres colorimétriques 9, 10 et 11. La figure 2.2 démontre les courbes de valeur tristimulus pour un observateur standard.

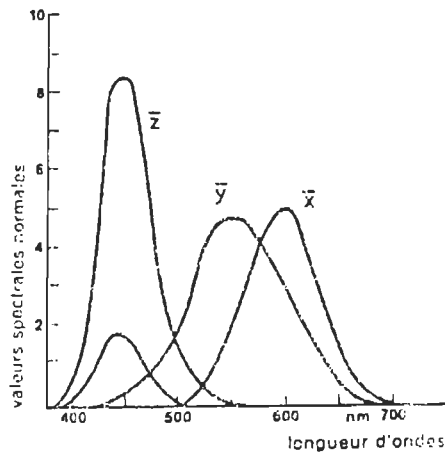


Figure 2.2 Courbes des valeurs de tristimulus pour un observateur standard⁽¹⁾

Ensuite, il est possible de déterminer les coordonnées de couleurs L^* , a^* et b^* , à partir des valeurs de X, Y et Z, car les couleurs sont plus faciles à identifier par celles-ci. La luminosité L^* nous donne en fait l'indice de gris dans le papier. Cette valeur varie de 0 (noir) à 100 (blanc). La coordonnée a^* représente le déplacement du vert (négatif) vers le rouge (positif). La coordonnée b^* représente le déplacement du bleu (négatif) vers le jaune (positif). La figure 2.3 illustre graphiquement les représentations des différentes coordonnées de couleur de la CIE Lab.

Dans le milieu papetier, la blancheur ISO et la teinte jaune (coordonnée b^*) sont les valeurs les plus étudiées et les plus suivies durant le contrôle de la qualité.

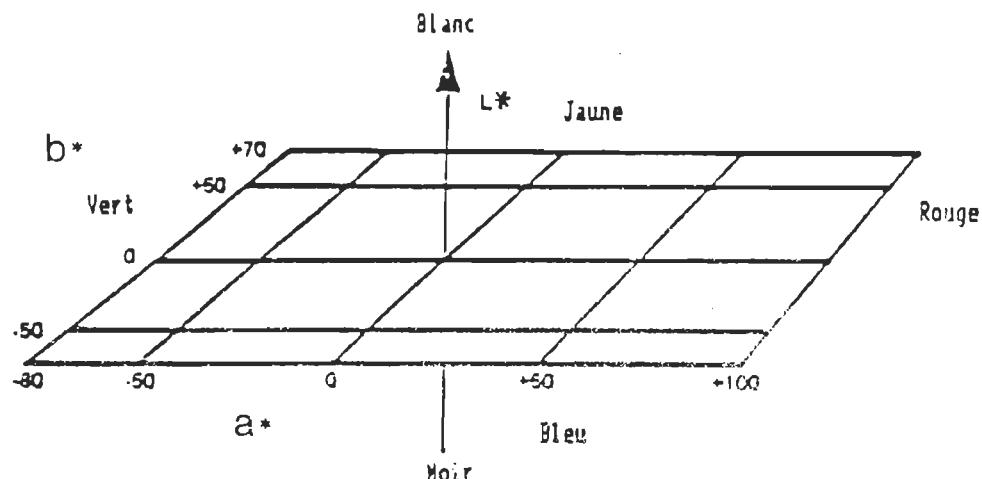


Figure 2.3 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* ⁽²⁾

La détermination de la blancheur et des coordonnées de couleur, par la mesure des propriétés de réflectance optique d'un échantillon, peut être effectuées à l'aide d'un colorimètre ou d'un spectrophotomètre. Le colorimètre est l'appareil le plus utilisé pour la mesure en contrôle de la qualité et en recherche. Par exemple, l'appareil Elrepho (Carl Zeiss) et le Technibrite sont des colorimètres.

2.2. Chimie du blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène de la pâte mécanique est depuis longtemps reconnu pour être un compromis entre le blanchiment proprement dit, et les réactions de noircissement⁽³⁾. La figure 2.4 représente les différentes réactions possibles selon les conditions utilisées ou la présence de contaminants, favorisant soit le blanchiment ou le noircissement.

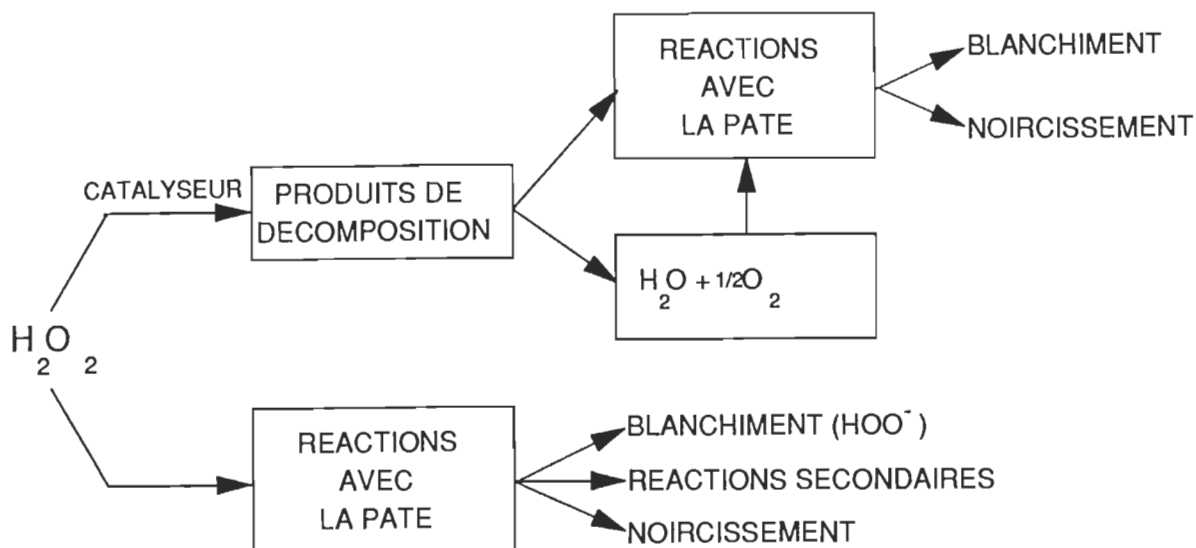


Figure 2.4 Réactions du peroxyde d'hydrogène avec la pâte⁽³⁾

Plusieurs méthodes ont donc été mises au point ces dernières années pour favoriser le blanchiment et minimiser le noircissement. L'utilisation du silicate de sodium pour stabiliser la liqueur de blanchiment, le sulfate de magnésium et certains complexants de métaux (DTPA, EDTA, etc.) ont permis de réaliser des améliorations importantes sur la réponse au blanchiment. Dernièrement, des efforts plus importants, au niveau de l'optimisation de l'alcalinité des liqueurs, se sont révélés très importants dans l'amélioration du rendement de blanchiment, bien entendu en considérant l'effet et l'importance des différents additifs précédemment mentionnés.

Cette section fera une revue des diverses théories sur les réactions de blanchiment avec la lignine, sur le rôle des différents additifs chimiques au blanchiment et sur l'alcalinité optimale des liqueurs.

2.2.1. Réactions de blanchiment avec la lignine

Selon Gupta⁽⁴⁾, les groupements carbonyles, et principalement ceux conjugués avec un cycle benzénique, sont responsables de la majorité de la coloration de la lignine. Par exemple, l'alpha- et le gamma- carbonyles possèdent un lien C=O conjugué avec le cycle benzénique, où il y a formation de structures de résonance, lesquelles forment des quinones (figure 2.5).

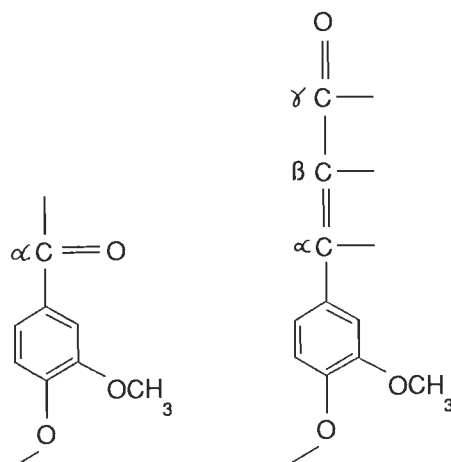


Figure 2.5 Alpha- et gamma- carbonyles⁽⁴⁾

C'est à partir de ces deux structures de résonance que des groupes de recherche, comme Gellerstedt et Agnemo⁽⁵⁾, ont suggéré des mécanismes d'oxydation de quinone et la cinnamaldéhyde de provenance alpha- et gamma- carbonyles, connues comme principales structures colorées de la lignine. Leurs mécanismes suggèrent la formation d'hydroquinones, soupçonnés de rendre la couleur plus facilement réversible par la conversion d'hydroquinones en quinones par la présence d'oxygène (figures 2.6 et 2.7).

Concernant les réactions impliquant le bêta carbonyle, lequel ne possède pas de conjugaison avec le cycle benzénique, Bailey et Dence⁽⁶⁾ ont suggéré un mécanisme de réaction de blanchiment au peroxyde d'hydrogène selon lequel,

il y aurait bris du lien entre les carbones α et β de la chaîne aliphatique ou une fragmentation du noyau phénolique (figure 2.8). Ce même mécanisme a été cité par Kindron⁽⁷⁾.

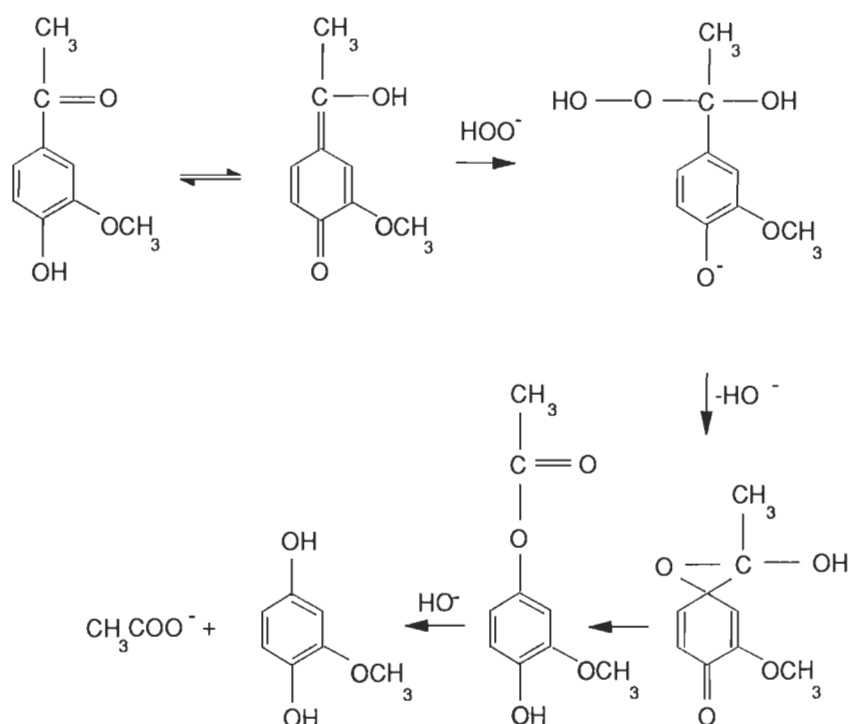


Figure 2.6 Formation de méthoxyhydroquinone par oxydation au peroxyde d'hydrogène de l'acétoguanine⁽⁵⁾

D'autres groupes ont aussi proposé des réactions plus complexes d'oxydation de la lignine par le peroxyde d'hydrogène. Entre autres, Kempf et Dence⁽³²⁾ ont réalisé un schéma des séquences d'oxydation proposées (figure 2.9). Les unités non-phénoliques ne seraient pas attaquées toutefois, de sorte que la structure macromoléculaire de la lignine n'est ni détruite ni solubilisée, permettant donc de conserver le rendement lors de la réalisation d'un blanchiment au peroxyde d'hydrogène.

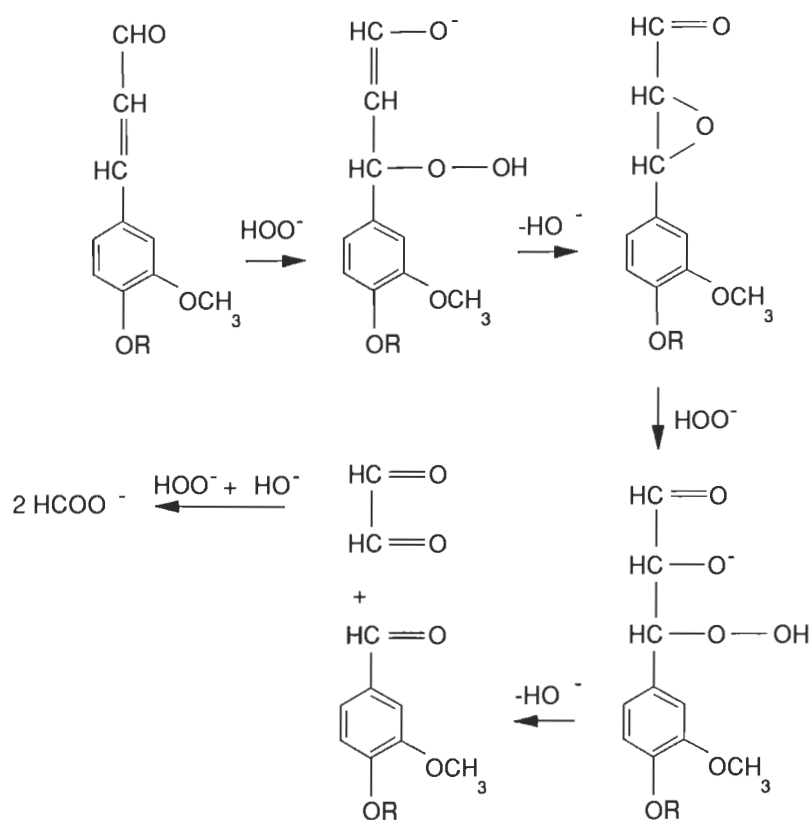


Figure 2.7 Bris de cinnamaldéhyde par peroxyde alcalin⁽⁵⁾

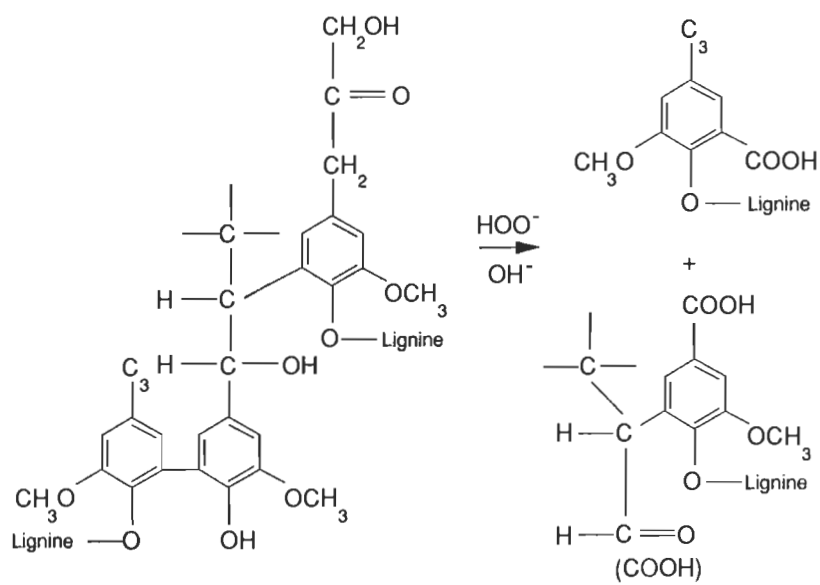


Figure 2.8 Oxydation des chromophores de la lignine^(6,7)

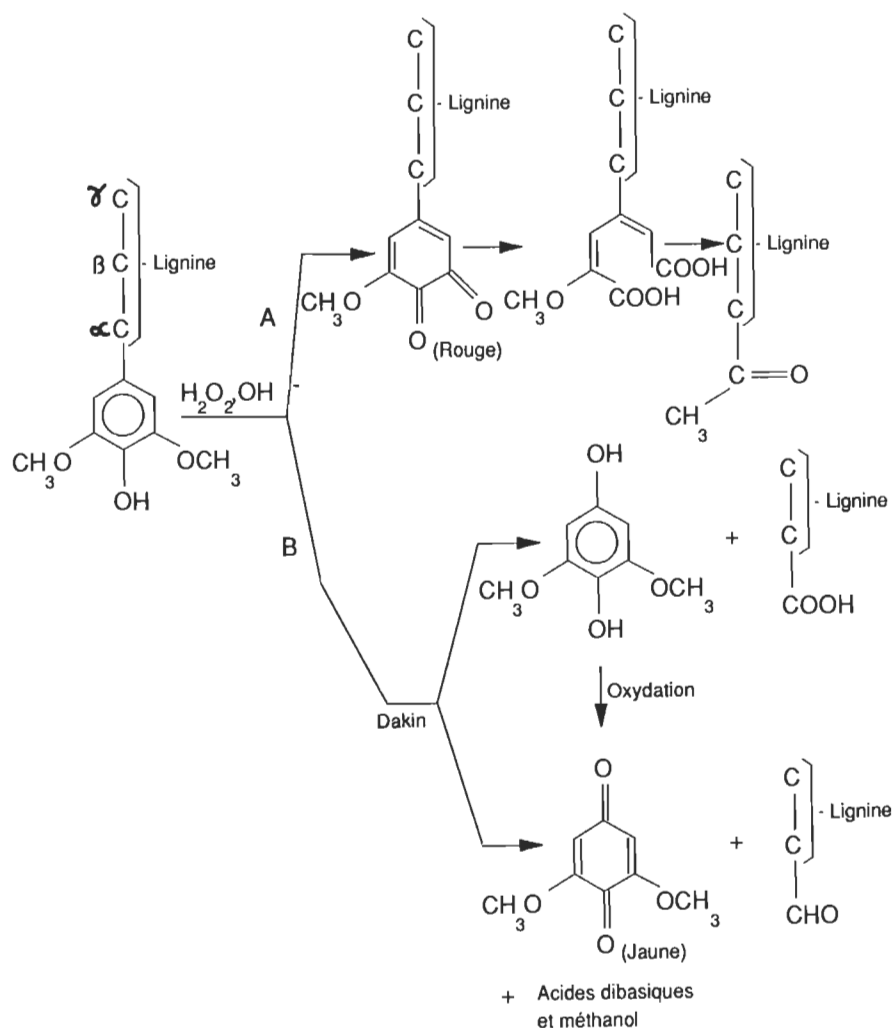


Figure 2.9 Séquences d'oxydation de la lignine par le peroxyde d'hydrogène⁽³²⁾

2.2.2. Rôles des additifs chimiques au blanchiment⁽¹⁰⁻²²⁾

Les éléments habituels, utilisés dans une liqueur de blanchiment de pâte mécanique, sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'hydroxyde de sodium ($NaOH$), le silicate de sodium (Na_2SiO_3), le sel d'Epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriamine pentaacétique (DTPA, $C_{14}H_{23}N_3O_{10} \cdot 5Na$) et une certaine quantité d'eau.

Outre l'hydroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène, lesquels sont absolument nécessaires au blanchiment, les autres additifs (silicate, sel d'Epsom et DTPA) sont utilisés dans le but d'augmenter la stabilité de la liqueur de blanchiment.

Les pâtes mécaniques contiennent des métaux lourds, particulièrement le manganèse (Mn), le fer (Fe) et le cuivre (Cu), ils catalysent la décomposition du peroxyde d'hydrogène. La figure 2.10 représente l'effet du fer, du cuivre et du manganèse sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence de stabilisants et de combinaisons de stabilisants^(10,18). La source majeure est le bois lui-même. Ce sont aussi les plus difficiles à extraire lors de la chélation. Les autres sources de métaux sont les équipements, l'eau blanche et les produits chimiques.

Le silicate de sodium possède la fonction de stabiliser le peroxyde d'hydrogène par la formation de colloïdes ou de complexes avec les ions métalliques lourds, contenus dans la pâte. D'autres rôles ou mécanismes de son action sur le blanchiment au peroxyde d'hydrogène sont rapportés tels: l'augmentation de l'alcalinité⁽¹¹⁾; effet tampon⁽¹²⁾; stabilisation du peroxyde d'hydrogène⁽¹³⁾; formation d'espèces oxydantes plus réactives, telles les peroxysilicates⁽¹⁴⁾; absorbants d'ions métalliques⁽¹⁵⁾; contribution à la force ionique⁽¹⁶⁾; etc... Le niveau de silicate requis dépend de la qualité de la liqueur de blanchiment, de l'eau de dilution et du contenu de la pâte en métaux. Généralement, de 3 à 5% d'une solution de silicate 41°Bé est utilisée, sur une base sèche de pâte.

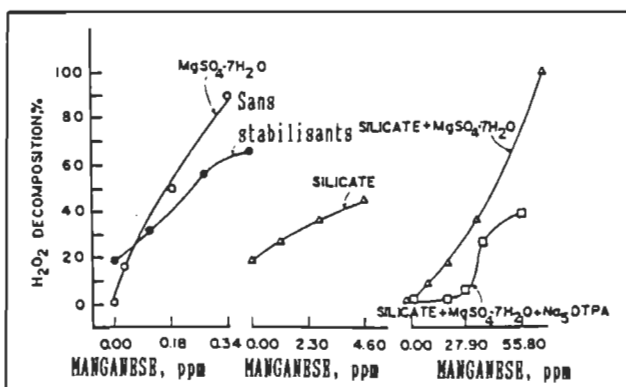
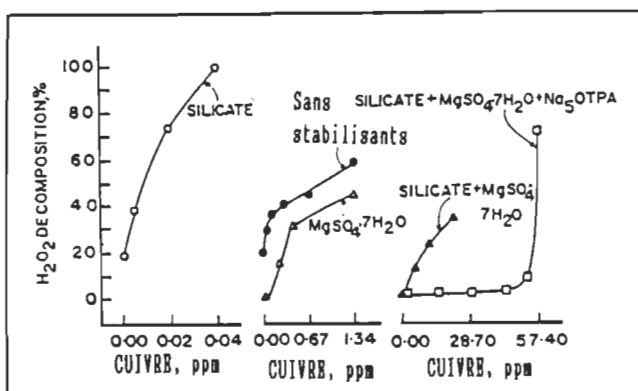
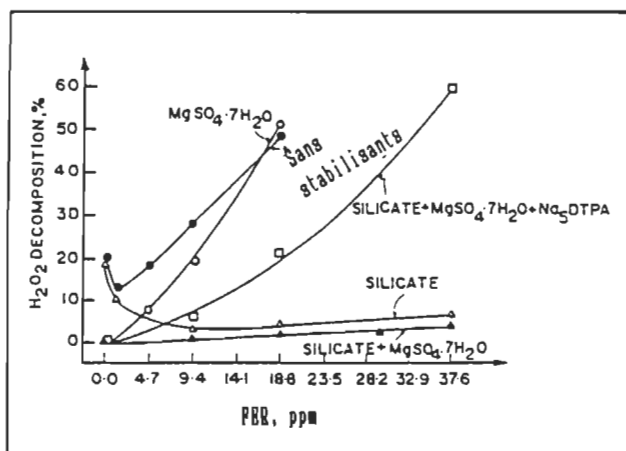


Figure 2.10 Effet du fer, du cuivre et du manganèse sur la décomposition de peroxyde d'hydrogène en présence de stabilisants variés et de combinaisons de stabilisants (11,11)

(H_2O_2 , 0,098M; Na_2SiO_3 , 16,7g/L; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,17g/L; Na_5DTPA , 0,34g/L; pH initial= 10,8, 50°C, 120min.)

Le sel d'Epsom est utilisé à la fois pour donner une dureté suffisante à l'eau, laquelle permet d'améliorer la stabilisation du peroxyde d'hydrogène contre la décomposition par les ions métalliques, comme le fer et le manganèse, par la présence d'ions Mg^{++} , et à la fois pour améliorer le pouvoir de complexation du silicate par la formation d'un colloïde de silicate de magnésium avec ce dernier^(3,10,18,19).

Plusieurs usines traitent leur pâte avec des agents chélatants (EDTA, DTPA) pour désactiver ces métaux^(17,20-23). Ces chélatants peuvent être utilisés comme prétraitement et/ou ajoutés à la liqueur de blanchiment.

Donc, tous ces additifs chimiques à la liqueur de blanchiment ont pour rôle principal de réduire ou d'éliminer le plus possible l'interférence des ions métalliques (Fe, Mn, Cu) au cours du blanchiment, ces derniers décomposant le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin^(9,10). Le mécanisme de réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'un métal, généralement accepté, est représenté sur la figure 2.11.

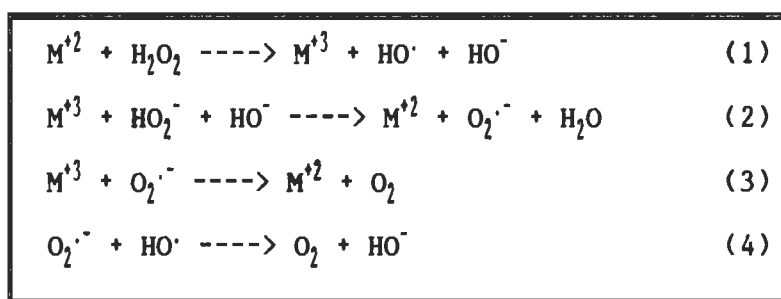


Figure 2.11 Mécanisme de réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène^(9,11)

2.2.3. Alcalinité optimale des liqueurs⁽²⁴⁻³¹⁾

Tel que mentionné au début de la section 2.2, de la chimie du blanchiment au peroxyde d'hydrogène, l'alcalinité des liqueurs de blanchiment est d'une extrême importance, régissant l'équilibre entre les réactions de blanchiment et le noircissement, lequel résulte d'un pH trop alcalin. En fait, le taux d'alcalinité optimal est fonction principalement de deux séries de facteurs.

Ces séries de facteurs sont les conditions de blanchiment (température, temps de rétention, lavage avant blanchiment, la charge de peroxyde d'hydrogène et de silicate)⁽²⁹⁾, et l'espèce de bois et le procédé de mise en pâte utilisé⁽²⁵⁾.

1- Les conditions de blanchiment

Pour mieux représenter à la fois l'effet de la température et du temps de rétention sur le taux d'alcalinité optimal, lors du blanchiment d'une pâte PCTM, la figure 2.12 a été tirée de l'étude de Hook et Wallin⁽²⁹⁾. Cette optimisation a été réalisée à une consistance de 20% avec une charge fixe de silicate, et la pâte avait été prétraitée avant blanchiment.

On remarque que plus la température est élevée, plus l'alcalinité totale optimale est faible et le domaine restreint, augmentant donc l'importance de réaliser une optimisation pour des conditions extrêmes. Une température inférieure à 80°C et un temps de rétention entre 60 et 120 min. semblent préférables dans le but de permettre un meilleur contrôle sur la réaction de blanchiment.

Optimisation de l'alcalinité - un stade

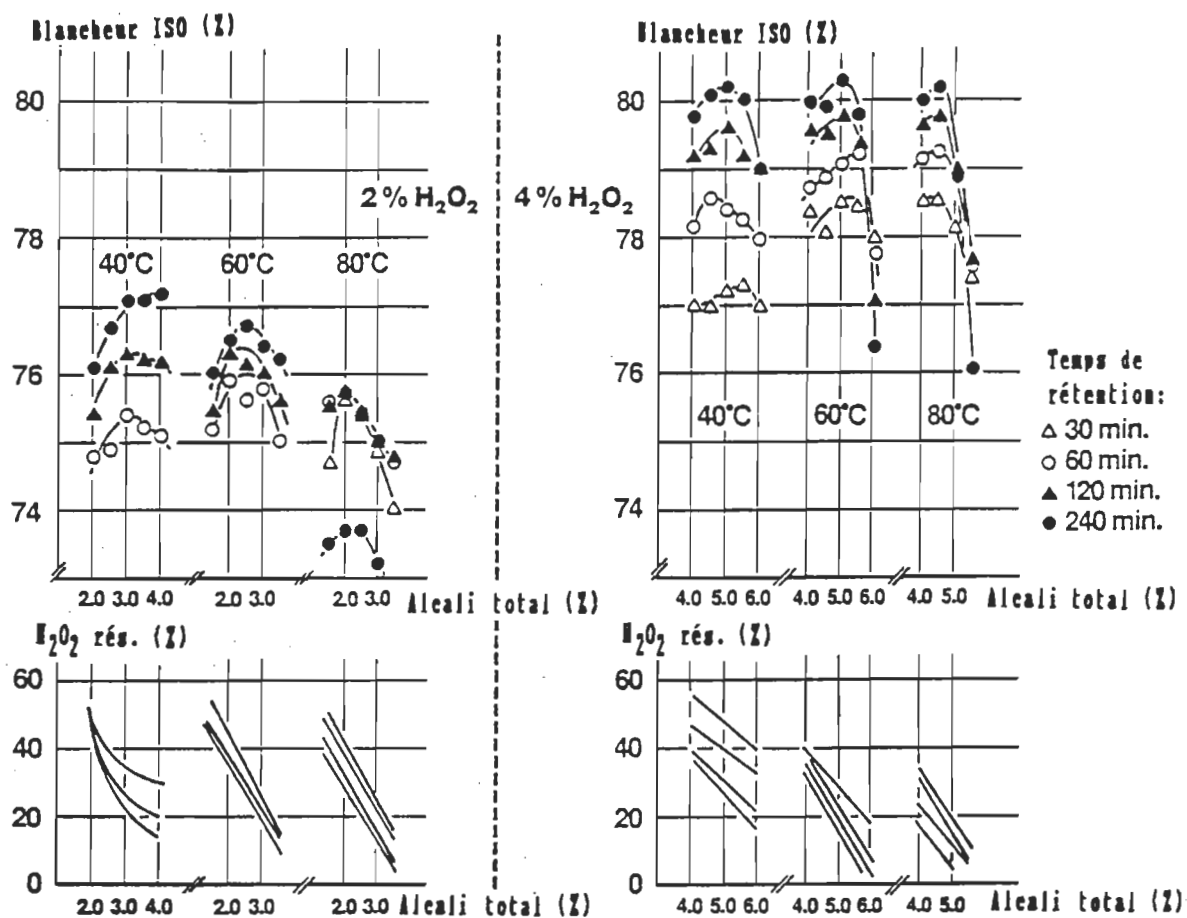


Figure 2.12 Effet de la charge de peroxyde, de la température et du temps de rétention sur l'optimisation du taux d'alcalinité⁽²⁹⁾

La température agit sur le temps de rétention nécessaire au blanchiment, on remarque que l'augmentation de température réduit le temps de rétention nécessaire à l'obtention d'une blancheur donnée. Pour une température donnée, le taux d'alcalinité optimum ne semble pas varier en fonction du temps de rétention, la température et la charge de peroxyde d'hydrogène demeurant donc les facteurs les plus importants.

Par exemple sur la figure 2.12, pour des conditions usuelles de blanchiment de 2 heures à 60°C, des charges de 2 et 4% de peroxyde d'hydrogène nécessitent un taux d'alcalinité totale de 2,5 et 5% respectivement, représentant un ratio optimal d'A.T./H₂O₂ d'environ 1,2:1⁽²⁹⁾.

La figure 2.13 représente les résultats d'alcalinité totale optimale pour des analyses effectuées en usine et en laboratoire⁽²⁹⁾. Le ratio A.T./H₂O₂ obtenu est de 1,2:1 pour les résultats de laboratoire, confirmant donc l'étude précédente. Cependant, les résultats d'usines montrent des taux d'alcalinité totale variant entre 0,7 et 1:1. L'explication donnée dans la référence et qu'on appuie est probablement que les pâtes d'usines ne sont jamais aussi lavées et libres de métaux que celles utilisées en laboratoire. Elles sont donc beaucoup plus sensibles à l'alcalinité et démontrent une plus grande décomposition du peroxyde d'hydrogène, réduisant donc le gain de blancheur.

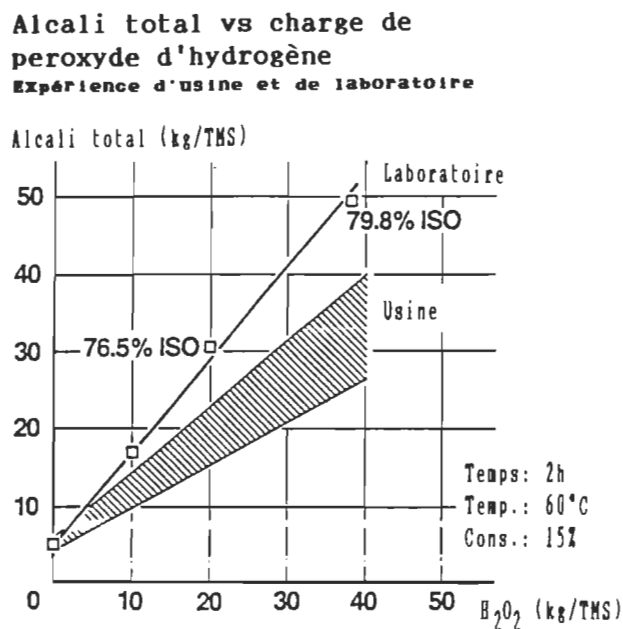


Figure 2.13 Taux d'alcalinité totale optimal en fonction de la charge de peroxyde d'hydrogène. Comparaison des expériences de laboratoire et d'usines⁽²⁹⁾

On peut représenter d'une autre façon l'importance d'une pâte bien lavée, en fonction de l'utilisation du silicate dans les pâtes d'usines. Une pâte PCTM a été blanchie avec et sans silicate, tel que le représente la figure 2.14. L'exemple sert à démontrer que si l'on ne réduit pas l'influence des métaux, l'alcalinité nécessaire pour atteindre une blancheur donnée ne pourra être obtenue que par une addition excessive de peroxyde d'hydrogène. On constate la nécessité de l'utilisation d'un faible taux d'alcalinité sans la présence de silicate, lequel réduit l'influence des métaux sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène, nécessitant alors une plus grande charge de peroxyde d'hydrogène pour atteindre une blancheur donnée, et en plus, ne permet pas d'atteindre des blancheurs élevées.

**Alcali total vs charge de
peroxyde d'hydrogène**
Usine: Avec et sans silicate de sodium

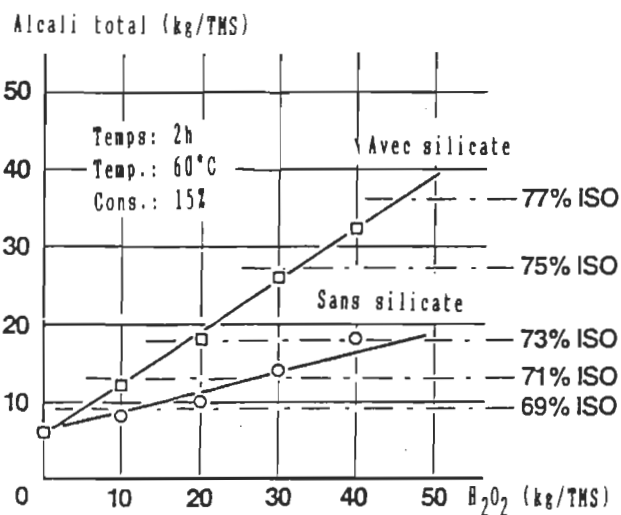


Figure 2.14 Effet de l'addition du silicate de sodium sur le taux d'alcalinité total optimal et le gain de blancheur⁽²⁹⁾

**Optimisation de l'alcalinité
- Influence du lavage**

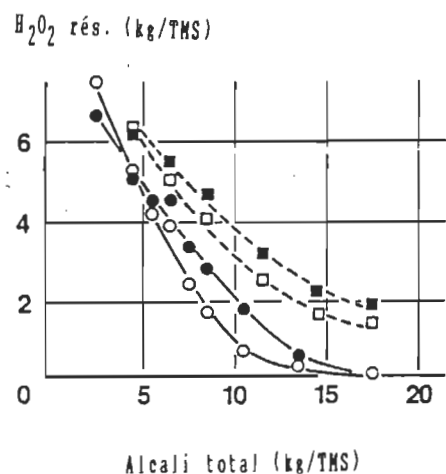
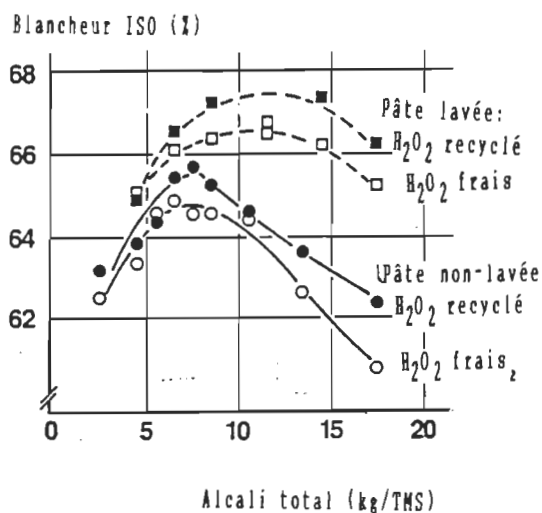


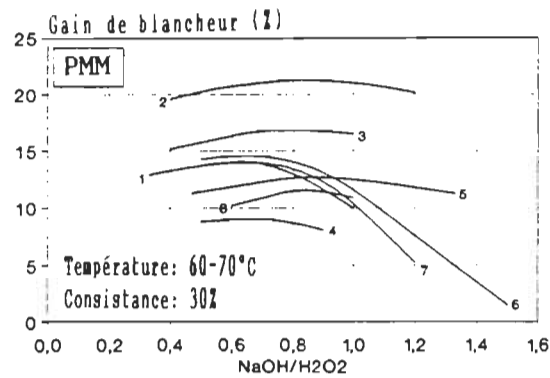
Figure 2.15 L'importance du lavage de la pâte avant blanchiment sur le taux d'alcalinité totale optimal⁽²⁹⁾

L'importance du lavage de la pâte, par la réduction des métaux, des solides dissous et de la DCO de la pâte, peut être démontrée. En effet, la figure 2.15 démontre la blancheur et le peroxyde d'hydrogène résiduel lorsque la pâte PCTM a été prélevée du raffineur et blanchie, ou lavée puis blanchie, avec différents taux d'alcalinité, à 10% de consistance et 1% de peroxyde d'hydrogène. L'expérience a été réalisée avec l'utilisation de peroxyde frais et recyclé d'un stade précédent (PP). On remarque l'augmentation de la blancheur et du peroxyde d'hydrogène résiduel lorsque la pâte est lavée, et la pâte non-lavée est beaucoup plus sensible à une quantité excessive d'alcali. L'expérience confirme donc l'importance du lavage avant blanchiment sur le taux d'alcalinité totale optimal.

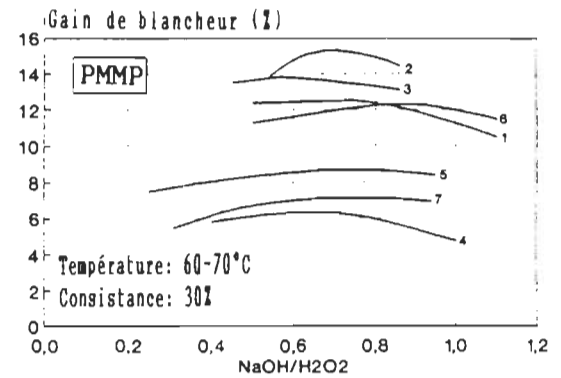
2- L'espèce de bois et le procédé de mise en pâte⁽²⁵⁾

Des pâtes mécaniques (PMM, PMMP, PTM, PCTM) de diverses espèces (épinette, pin, tremble et eucalyptus) ont été étudiées en fonction du ratio de NaOH/H₂O₂ optimal. La figure 2.16 représente l'augmentation de la blancheur en fonction du ratio NaOH/H₂O₂ pour les pâtes mécaniques étudiées. Les conditions de blanchiment utilisées sont une température de 60-70°C, une consistance de 30% et un ratio de silicate/H₂O₂ de 1:1 en poids.

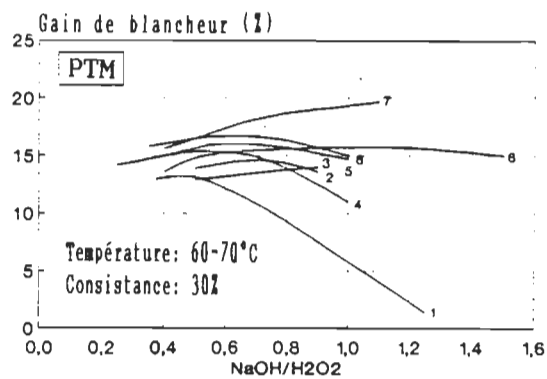
Pour la pâte mécanique de meule, PMM, le domaine de ratio optimal NaOH/H₂O₂ se situe entre 0,6 et 0,9, avec une moyenne de 0,75. Ce ratio peut être utilisé pour tous gains de blancheur entre 8 et 20% ISO. Le domaine optimal pour la pâte mécanique de meule pressurisée (PMMP), est entre 0,6 et 0,8, avec une moyenne de 0,7. Une courbe démontre même un ratio optimal à 0,9,



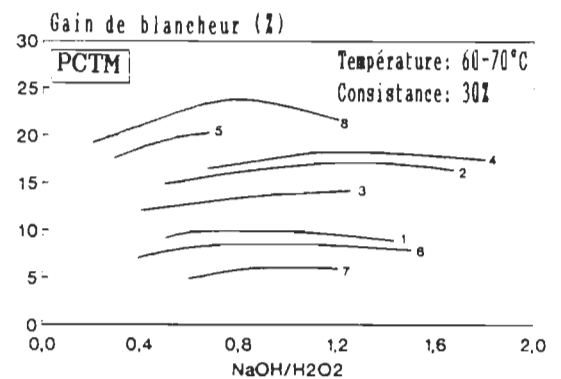
- 1, 3, 4, 5, 7: Epinette
2: Tremble
6: Pin Radiata
8: Pin rouge du Japon



- 1: Epinette Sitka
2 - 6: Epinette
7: Pin Radiata



- 1: Pin de Russie
2 - 5: Epinette
6: Epinette blanche du Canada (PMR)
7: Pin du nord
8: Canne à sucre



- 1: Pin du nord
2: Peuplier d'Europe
3: Epinette
4: Tremble
5: Epinette blanche du Canada
6, 7: Epinette blanche et Pin
8: Pin Radiata

Figure 2.16 Relation entre la blancheur et le ratio NaOH/H₂O₂ pour différentes espèces de bois et procédés de mise en pâte⁽²⁵⁾

indiquant un bon lavage de la pâte avant blanchiment, lequel permet d'augmenter la charge de NaOH optimal et le gain de blancheur⁽³¹⁾.

La pâte thermomécanique, PTM, a besoin cependant de beaucoup moins de NaOH que les pâtes de meule. Le domaine optimal se situe alors entre 0,4 et 0,7, avec une moyenne de 0,59.

Les pâtes sulfonées requièrent de plus hautes charges de NaOH pour obtenir des blancheurs optimales. Le ratio optimal pour la pâte chimico-thermomécanique, PCTM, est de l'ordre de 0,8 à 1,2, avec une moyenne de 1,0. De plus, les pâtes de tremble (courbes 2 et 4) requièrent encore plus de NaOH que les pâtes de résineux. Pour la valeur moyenne de 1,0 du ratio $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ et du ratio $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, cela correspond à une alcalinité totale de 1,11, ce qui semble très près du ratio optimal précédent de 1,2.

Les conclusions tirées des figures précédentes sont:

- de légères différences en blancheur sont causées lorsque moins de la quantité optimale de NaOH est ajoutée;
- si le niveau de NaOH est plus élevé que l'optimum, cela influence fortement le résultat de blanchiment, en particulier pour les pâtes non-sulfonées et faiblement lavées, lesquelles subissent alors une réversion de blancheur considérable;
- la charge de NaOH est principalement affectée par le procédé de mise en pâte (figure 2.17);
- toutes les espèces de bois étudiées démontrent des ratios de $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ similaires.

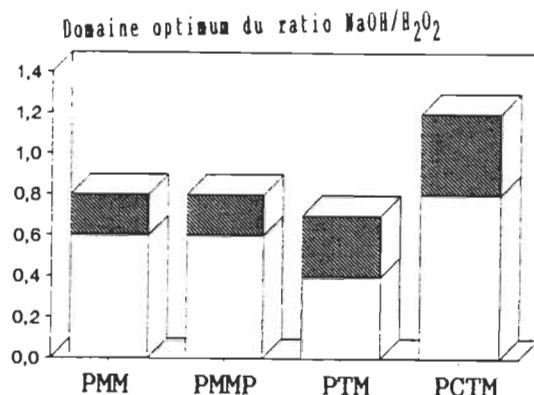


Figure 2.17 Relation entre le domaine optimal du ratio NaOH/H₂O₂ et les procédés de mise en pâte⁽²⁵⁾

2.3. Chimie du blanchiment à l'hydrosulfite de sodium⁽³²⁻³⁴⁾

L'hydrosulfite de sodium est encore aujourd'hui l'agent réducteur le plus puissant, lequel possède la formule chimique Na₂S₂O₄. Il permet des gains de blancheur de 4 à 8 points. Andrew et Joyce^(32,33) attribue la réaction de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium à la réduction des quinones méthoxyliques et des carbonyles en leurs phénols et alcools correspondant qui sont moins colorés que les produits de départ. Cependant, vu que le procédé à l'hydrosulfite de sodium ne cause aucun bris de l'unité colorée aliphatique en composés non-colorés, les pâtes blanchies sont alors très susceptibles de perdre de la blancheur par la réversion de la réaction vers leur forme colorée, lorsqu'assujetties à un environnement atmosphérique (air). Par contre, l'effet de réversion semble être beaucoup moins important et prévient même la réversion de blancheur⁽³⁴⁾ lorsque ce type de blanchiment est utilisé après un stade oxydant, par exemple la séquence PY.

La figure 2.18 montre un schéma proposé pour la réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium⁽³³⁾.

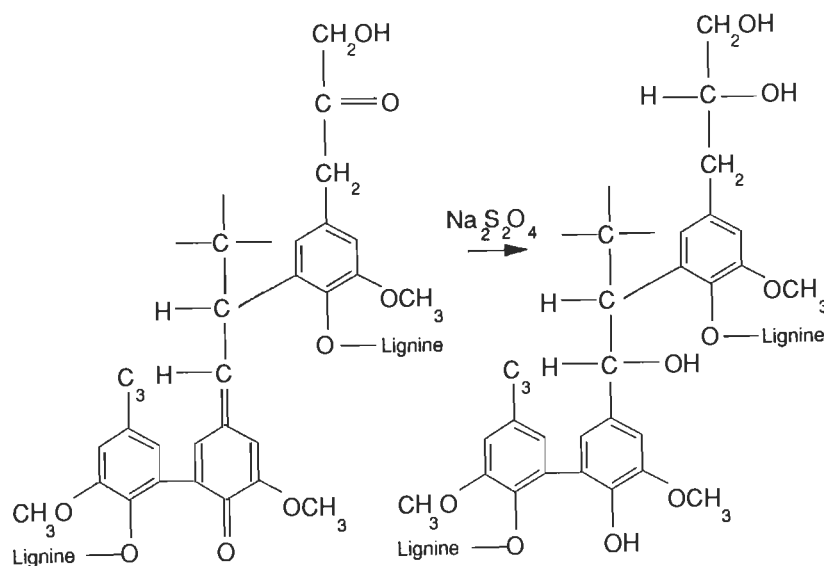


Figure 2.18 Réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium⁽³³⁾

L'effet des différents paramètres de blanchiment sur le rendement de l'hydrosulfite de sodium est représenté sur la figure 2.19. On remarque qu'un pH de 5-5,5, une température de 60°C, et un temps de rétention de 30 à 60 min. semblent être les conditions optimales de blanchiment. Ce sont donc ces conditions qui ont été appliquées lors de la réalisation d'un blanchiment à l'hydrosulfite de sodium que ce soit en un stade ou au second stade de la séquence PY.

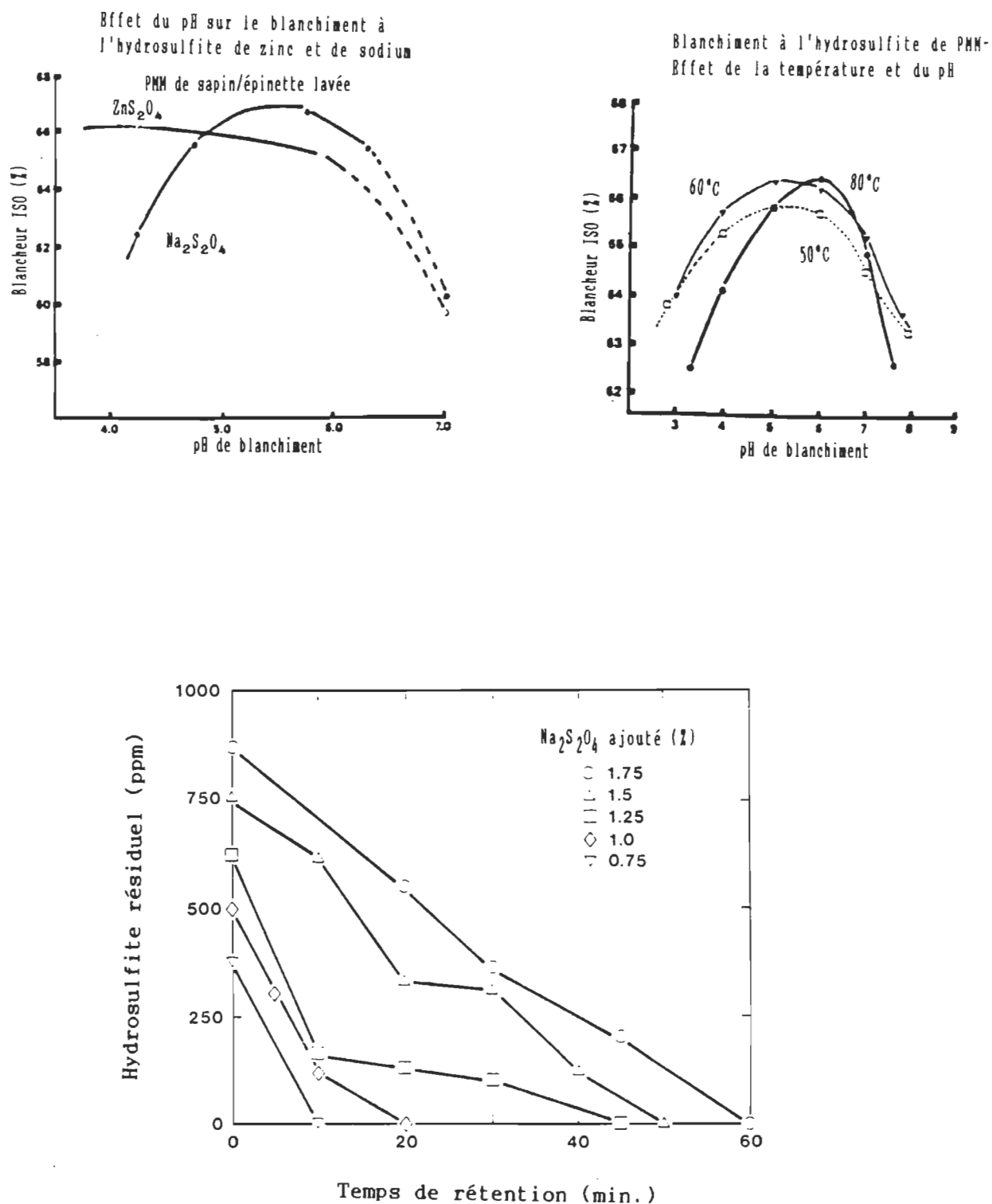


Figure 2.19 Effet des différents paramètres sur le rendement du blanchiment à l'hydrosulfite de sodium (35)

2.4. Procédés de blanchiment commerciaux

Plusieurs procédés de blanchiment ont été proposés ou sont couramment utilisés pour augmenter la blancheur des pâtes mécaniques⁽³⁴⁾. Ils sont représentés sur le tableau 2.1, avec les gains de blancheur respectifs.

<u>Procédé/agent de blanchiment</u>	<u>Gain de blancheur maximum</u>	<u>Références</u>
Sulfite de sodium (Na_2SO_3) . Copeaux . Lavage interstade . Raffineur . Cuvier de latence	6 points 4 points 2-3 points 2-3 points	36 36 37 37
Hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) . Basse consistance (3-4%) . Haute consistance (10-12%) . Raffineur	6-7 points 7-9 points 10-11 points	38,39 40 38
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) . Copeaux . Lavage interstade . Raffinage de rejets . Conventionnel: - 1 stade MC ou HC - 2 stades (MC-MC) - 2 stades (MC-HC)	16-18 points	41 42 43,44 29,45,46,47 29,45,47-51 29,45,47-51
Oxydation-réduction (H_2O_2-$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou NaBH_4) . PY, BP . PBP, PYP . BPP, YPP	18-20 points	39,52-54,55-58 52,54,55 52,54,56

Tableau 2.1 Procédés de blanchiment commerciaux⁽³⁴⁾

Il existe trois agents chimiques couramment utilisés pour le blanchiment des pâtes mécaniques; le sulfite de sodium (Na_2SO_3), l'hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Un autre agent de blanchiment a aussi été proposé pour le blanchiment multistade, soit le borohydrure de sodium (NaBH_4), lequel n'a pas reçu cependant une acceptation commerciale principalement à cause de son coût très élevé.

Plusieurs techniques de blanchiment, comme l'addition de sulfite aux copeaux dans le raffineur ou dans le cuvier de latence, ont été utilisées depuis plusieurs années pour réduire les problèmes associés à la variation de la qualité du bois au cours de l'année. Des gains de l'ordre de 2 à 6 points peuvent ainsi être obtenus.

L'utilisation de l'hydrosulfite de sodium dans les tours de blanchiment à courant ascendant à basse consistance, ou dans les conduits et les cuviers, ou des procédés plus récemment proposés comme dans le raffineur⁽³⁸⁾ et à moyenne consistance⁽⁴⁰⁾, offrent plusieurs bénéfices, mais ces techniques ne permettent pas de blanchir les pâtes mécaniques et chimico-mécaniques à de hautes blancheurs (% ISO) nécessaires pour l'utilisation dans des catégories de papiers impressions et écritures.

Cependant, le peroxyde d'hydrogène est présentement l'agent de blanchiment le plus apprécié, lequel permet de blanchir les pâtes à de très hauts niveaux de blancheur. Plusieurs études et pratiques commerciales confirment l'obtention de blancheurs de 80-82% ISO pour des pâtes PCTM de sapin/épinette, et des valeurs de 86-87% ISO pour des pâtes PCTM, PCMR-i et PAP de tremble, avec l'utilisation du peroxyde d'hydrogène en un ou deux stades, au lavage interstade ou sur les copeaux^(29,41,42,45).

Dans des études précédentes du groupe Hymac⁽⁵²⁻⁵⁴⁾, des résultats sur les séquences de blanchiment multistades, impliquant le peroxyde d'hydrogène et un autre agent réducteur, ont été rapportés. Il a été aussi démontré que plusieurs séquences peuvent aussi produire des pâtes de hautes blancheurs.

De plus, il a été conclu, sur la base du peroxyde d'hydrogène consommé que la séquence en deux stades peroxyde-hydrosulfite (PY) et en trois stades hydrosulfite-peroxyde-peroxyde (YPP) étaient les plus efficaces, en termes de blancheurs maximales obtenues, de la teinte jaune et des coûts de blanchiment.

Cette étude portant donc exclusivement sur les procédés commerciaux de blanchiment, nous ne ferons donc pas la revue des séquences de blanchiment impliquant le borohydrure et celles en trois stades.

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène en un ou deux stades^(29,45-51) (P, PP) ou en combinaison avec l'hydrosulfite de sodium^(39,52-58) (PY) trouve des applications commerciales différentes selon le procédé. Les procédés habituellement utilisés dans des usines intégrées sont le peroxyde d'hydrogène en 1 stade, à moyenne ou à haute consistance avec et sans recirculation du peroxyde d'hydrogène résiduel, et le procédé peroxyde-hydrosulfite de sodium. Pour les usines de fabrication de pâtes blanchies seulement, le procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades est habituellement opéré, soit à moyenne consistance PP (MC-MC) ou à moyenne et à haute consistance PP (MC-HC).

La figure 2.20 compare la réponse de la pâte aux procédés de blanchiment en un stade à l'hydrosulfite de sodium et au peroxyde d'hydrogène. On remarque des gains de blancheurs relativement faibles pour l'hydrosulfite de sodium et importants pour le peroxyde d'hydrogène, démontrant alors l'efficacité importante de cet agent de blanchiment. De plus, il permet aussi d'augmenter la luminosité (L^*) tout en diminuant la teinte jaune. La figure 2.20 compare la blancheur et les coordonnées L^* et b^* des trois procédés de blanchiment les plus efficaces, P (HC), PP (MC-HC) et PY (HC-MC). On remarque les gains importants de blancheurs obtenus et l'abaissement de la teinte jaune, démontrant la supériorité de la séquence PY.

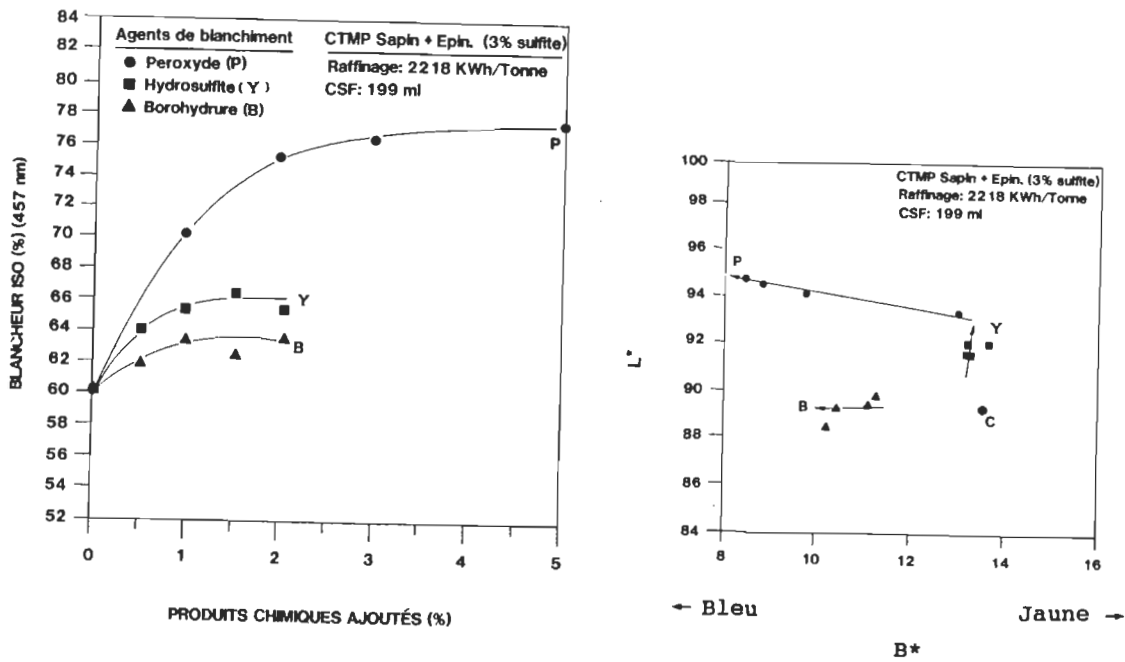


Figure 2.20 Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde d'hydrogène, et entre la luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*), pour différents procédés de blanchiment en un stade (32)

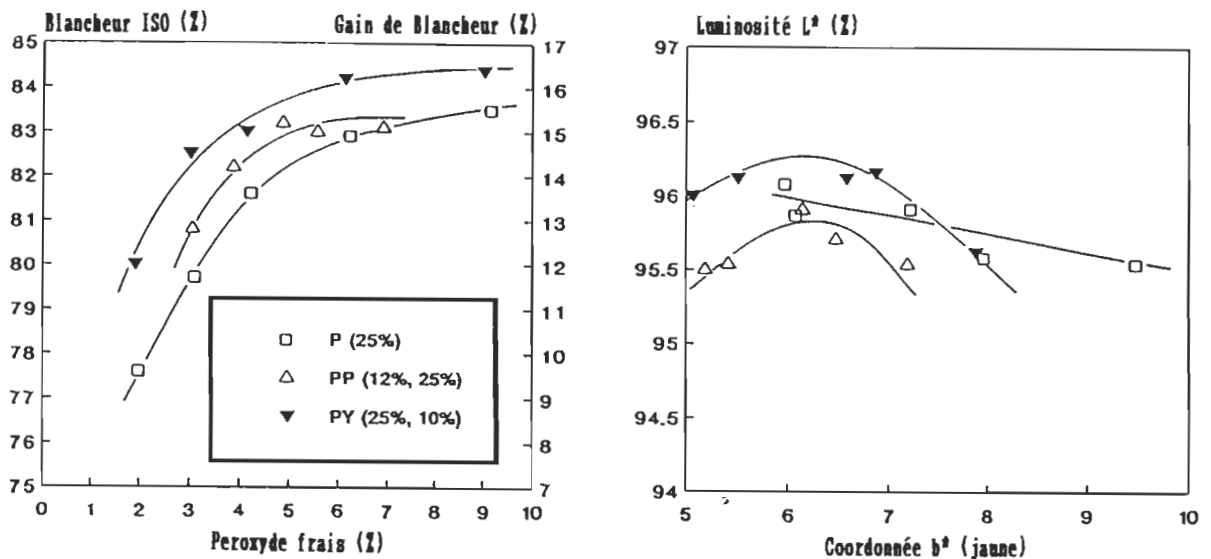


Figure 2.21 Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde frais, et entre la luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*), pour différents procédés de blanchiment en un et deux stades à haute consistance (34)

3. DESCRIPTION DES METHODES EXPERIMENTALES

Il est à noter que les manipulations et les conditions, dans lesquelles les méthodes expérimentales de prétraitement et de blanchiment ont été effectuées, simulaient celles réalisées en usine.

3.1. Prétraitement de la pâte

Le prétraitement des pâtes consiste en un lavage, impliquant une ou plusieurs dilutions et pressages de la pâte, avec l'ajout d'un agent complexant de métaux, le DTPA (sel pentasodique de l'acide diéthylènetriamine-pentaacétique).

L'étape du prétraitement ou du lavage de la pâte est réalisée en usine dans la section du lavage interstade (par exemple, pour un procédé PCTM) et tamisage de la pâte, laquelle permet entre autres, la réduction d'une certaine quantité d'ions métalliques, mais plus particulièrement du contenu de la pâte en produits chimiques de la cuisson, des solides dissous et des matières extractibles véhiculés par la pâte. Cette étape du procédé se revêt d'une extrême importance si la pâte est destinée au blanchiment, car chacun des contaminants déjà mentionnés peut causer une baisse substantielle du blanchiment.

La chélation par le DTPA, implique une addition de 0,4% de DTPA à la pâte diluée à 3% de consistance, suivie d'une agitation pendant 15 min. à 60°C.

Dans le but de déterminer le prétraitement (lavage) donnant les meilleurs résultats de blanchiment, lequel serait utilisé comme prétraitement pour

toutes les pâtes par la suite, on a réalisé en laboratoire trois types de lavage de pâte représentés sur la figure 3.1 par A, B et C.

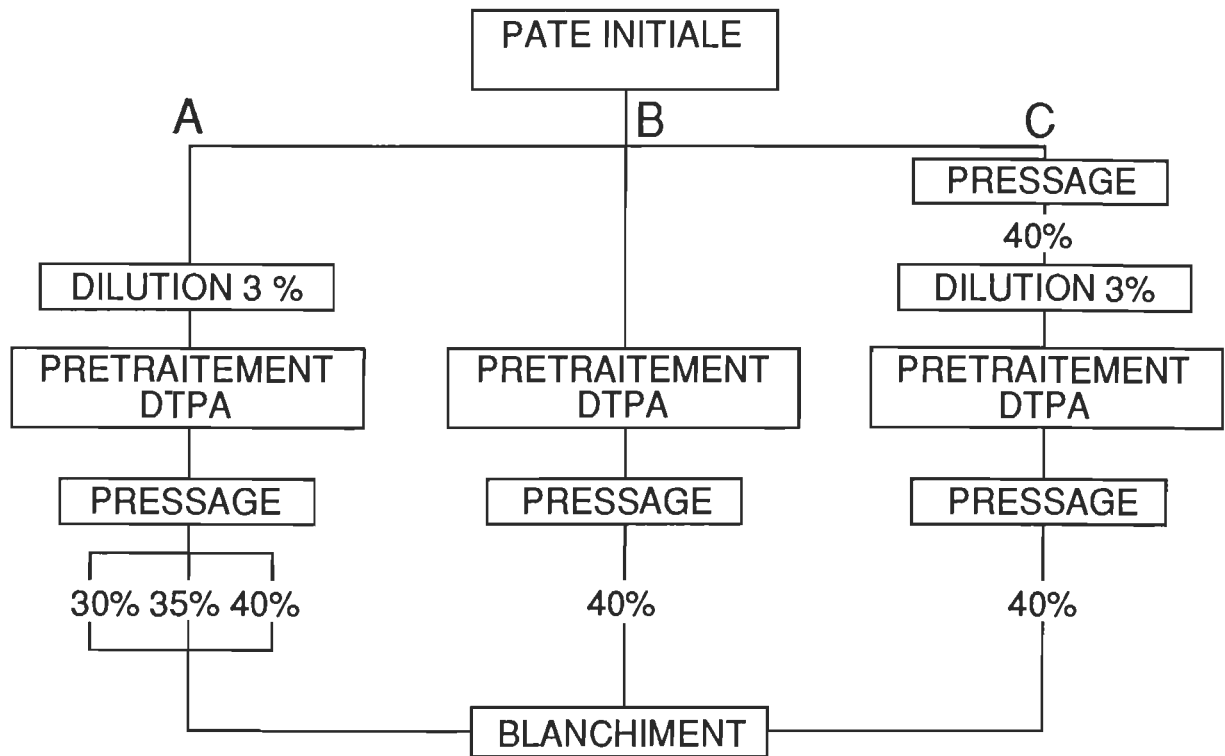


Figure 3.1 Schéma descriptif de la procédure de prétraitement/lavage de la pâte

Le traitement A, représente le traitement intermédiaire, soit celui précédemment utilisé en laboratoire pour le lavage des pâtes. Dans ce cas, la pâte reçue est diluée à 3% en vue de la chélation avec du DTPA (prétraitement) puis, après le temps de rétention requis, la pâte est pressée à des consistances de 30, 35 et 40%, lesquelles sont des consistances usuelles de pressage en usine.

Le traitement B, représente le lavage le plus faible, où dans ce cas, on ne dilue pas (consistance <8%) ou on dilue la pâte reçue au minimum (consistance ≈8%) , on chélate la pâte et on la presse à 40% de consistance seulement.

Le traitement C, représente le lavage le plus efficace. Il comporte les mêmes conditions que le traitement A, sauf que la pâte reçue fut pressée à 40% de consistance avant de subir le lavage A. Ce traitement permet ainsi d'obtenir une efficacité de lavage théorique (ELT) de plus de 99%.

L'ELT est une mesure empirique de la réduction des différents contaminants (sulfite de sodium, ions métalliques, solides dissous, matières extractibles) contenus dans la pâte, réalisée par la dilution et le pressage de la suspension de pâte. Cette méthode d'approximation trouve notamment son utilité dans la mesure des efficacités de lavage des filtres épaisseurs et presses de la section tamisage et épuration de la pâte, sous forme parfois assez complexe⁽⁵⁹⁾.

Le modèle utilisé consiste à déterminer le bilan de matière autour d'une presse à vis standard⁽⁶⁰⁾, lequel tient compte des consistances d'entrée et de sortie, dans le but de nous donner une idée du rapport entre le filtrat extrait contenant les solides dissous, sur la quantité de pâte sèche:

$$ELT = \frac{Cs - Ce}{Cs(1 - Ce)} * 100$$

où Cs = Consistance de sortie (finale)
Ce = Consistance d'entrée (initiale)

Ce mode de comparaison a été utilisé pour démontrer l'effet des différents traitements (A, B et C), lesquels impliquent différentes consistances de dilution (C_e) et de pressage (C_s). Utilisant l'exemple d'une expérimentation effectuée, l'ELT a été calculée pour chacun des différents traitements à l'aide de la relation précédente, et les résultats sont exprimés sur le tableau 3.1.

Traitement	Consistance d'entrée C_e (%)	Consistance de sortie C_s (%)	Efficacité de lavage théorique ELT (%)
A30	3,0	30	92,8
A35	3,0	35	94,3
A40	3,0	40	95,4
B40	5,4	40	91,4
C40	5,4 3,0	40 40	99,6

Tableau 3.1 Exemple de résultats de calculs de l'E.L.T. pour différents traitements de lavage

Il est à noter que ces prétraitements trouveront leurs applications notamment dans la section sur l'importance du lavage de la pâte, 4.1.1.

3.2. Les méthodes et les conditions de blanchiment

3.2.1. Blanchiment en un stade

3.2.1.1. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène (P)

La liqueur de blanchiment est préparée avec des solutions, de silicate de sodium (Na_2SiO_3) 41°Bé, de sel d'epsom ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 5%, d'hydroxyde de sodium 2N (NaOH), de DTPA 40% et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 35%, ajoutées dans l'ordre énoncé. Les conditions de blanchiment en un stade au peroxyde

d'hydrogène utilisées sont présentées dans le tableau 3.2. Les concentrations sont en poids par rapport à la pâte sèche.

Conditions	Valeurs
Consistance (%)	12
	25
Température (°C)	60
	70
Temps de rétention (min)	90
	120
Na ₂ SiO ₃ (%)	3
	4,2, 7
ratio Na ₂ SiO ₃ /H ₂ O ₂	0,83/1
Sel d'epsom (%)	0.05
NaOH - pH	11
- ratio H ₂ O ₂	1,2/1
	1,3/1
	1-1,5/1
DTPA	0,4
H ₂ O ₂	1,2,3,5 et 8
Dilution après blanchiment (%):	4
pH initial	10,5-12,1
pH final	8,8-11,9
pH neutralisation	5,5
	7,0
Neutralisant	Na ₂ S ₂ O ₃
	H ₂ SO ₄
	H ₂ SO ₃

Tableau 3.2 Conditions expérimentales du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade

Les pâtes, possédant une consistance d'environ 40% suite au prétraitement, sont ensuite mélangées avec la liqueur de blanchiment dans un sac de polyéthylène.

Le temps de mélange de la pâte avec la liqueur est suffisamment long pour assurer un mélange homogène.

Le mélange est ensuite pressé pour mesurer le pH initial de la liqueur, l'aliquot est ensuite remélangée avec la pâte. Le sac de polyéthylène est ensuite scellé et déposé dans un bain thermostaté pour un temps de rétention tel que spécifié au tableau 3.2.

Après blanchiment, la pâte est pressée pour prélever un échantillon de liqueur résiduelle, lequel servira à déterminer le pH final et à doser le peroxyde d'hydrogène résiduel.

La pâte blanchie est ensuite diluée à 4% de consistance avec de l'eau déminéralisée, puis neutralisée à un pH de 5,5 avec le métabisulfite de sodium, lequel a la particularité de détruire le peroxyde d'hydrogène et d'abaisser le pH, et par le fait même de stabiliser la blancheur. En usine, la neutralisation est réalisée par barbotage du SO_2 dans la suspension de pâte.

Par la suite, la suspension de pâte est filtrée jusqu'à une consistance de 20%, pour éliminer de la pâte des solides dissous inorganiques, provenant des produits chimiques de blanchiment.

La solution de peroxyde d'hydrogène et le peroxyde résiduel sont dosés selon les normes de l'ACPP (J.16P).

3.2.1.2. Blanchiment à l'hydrosulfite de sodium (Y)

La pâte est diluée à une consistance d'environ 12% avec de l'eau déminéralisée. Par la suite, le DTPA est ajouté et le pH de la pâte est

ajusté avec une solution diluée d'acide sulfurique ($\approx 0,1N$), de l'azote est inséré dans le sac avec agitation durant deux minutes, pour éliminer l'air contenu dans le sac et la pâte.

La quantité nécessaire d'hydrosulfite de sodium, en solution (20g/l) dans l'eau, est ajoutée et le sac est purgé à nouveau avec l'azote. Les conditions de blanchiment sont spécifiées au tableau 3.3.

Conditions	Valeurs
Consistance (%)	10
Température (°C)	60
Temps de rétention (min.)	60
DTPA (%)	0,4
Hydrosulfite de sodium (%)	0,5, 1,0 et 1,5%
Dilution après blanchiment (%)	1
pH initial	5,0 - 5,5
pH final	5,0 - 5,5

Tableau 3.3 Conditions expérimentales de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium

A la fin du temps de rétention, un échantillon de la liqueur est prélevé pour la lecture du pH final. La pâte est par la suite diluée à 1% pour le lavage post-blanchiment, lequel élimine le bisulfite et le thiosulfate de sodium produit suite au blanchiment à l'hydrosulfite de sodium, et filtrée à une consistance d'environ 20%. La pureté de l'hydrosulfite de sodium solide est déterminée selon la norme standard de l'ACPP (J.17P).

3.2.2. Blanchiment en deux stades

3.2.2.1. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades (PP)

Un blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades implique les mêmes manipulations que pour un stade de blanchiment. Seuls la consistance et le temps de rétention sont modifiés. Le tableau 3.4 donne les conditions expérimentales de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades.

Conditions	PP (MC-MC)		PP (MC-HC)	
	4.2	Section 4.5	4.2	Section 4.5
Consistances (%)	12 - 12		12 - 25	
Température (°C)	70 - 70	60 - 60	70 - 70	60 - 60
Temps de rétention (min.)	60 - 90	60 - 120	60 - 90	60 - 120
Na ₂ SiO ₃ (%)	3 - 3		3 - 3	
Ratio Na ₂ SiO ₃ /H ₂ O ₂	0,83		0,83	
Sel d'epsom (%)	0,05 - 0,05		0,05 - 0,05	
NaOH: ratio H ₂ O ₂	1,2/1 - 1,2/1		1,2/1 - 1,2/1	
DTPA (%)	0,4 - 0,4		0,4 - 0,4	
H ₂ O ₂ (%)	3, 4, 5, 6 et 8		3, 4, 5, 6 et 8	
ratio H ₂ O ₂ : P1/P2	1/5 - 4/5		1/5 - 4/5	
Consistance dilution interstade (%)	4		4	
Consistance pressage interstade (%)	30		40	
pH initial: P1	10,3 - 11,3		10,3 - 11,3	
P2	11,4 - 11,9		11,4 - 12,0	
pH final: P1	8,3 - 8,9		8,6 - 9,0	
P2	10,1 - 11,5		9,6 - 11,6	

Tableau 3.4 Conditions expérimentales du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades

La pâte blanchie à 12% de consistance est ensuite diluée à 4% avec de l'eau déminéralisée, suivie d'une agitation vigoureuse et d'une filtration jusqu'à environ 20% de consistance. La pâte est ensuite pressée à 30 ou 40% de consistance, dans le but de satisfaire la condition de consistance de

blanchiment de 12 et 25% respectivement, dans le second stade. Pour le deuxième stade, les mêmes manipulations que pour un stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, sont utilisées avec les conditions données au tableau 3.4.

3.2.2.2. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'hydrosulfite de sodium en deux stades (PY)

Les conditions et les manipulations, pour cette séquence, sont identiques au blanchiment en un stade, soit un stade au peroxyde à haute consistance (HC) et un stade à l'hydrosulfite à moyenne consistance (MC).

La pâte blanchie avec le peroxyde d'hydrogène à 25% de consistance est diluée à 15% de consistance avec de l'eau déminéralisée, et neutralisée à un pH de 5,5 avec une solution de métabisulfite de sodium 40% jusqu'à une consistance de 12%. Par la suite, le DTPA et une quantité d'eau furent ajoutés pour ajuster la consistance du stade à l'hydrosulfite de sodium, et la mesure du pH initial a été réalisée. Les purges à l'azote, l'ajout d'hydrosulfite de sodium de même que le lavage final furent effectués de la même façon que pour le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium en 1 stade.

3.3. Logiciel de simulation par ordinateur GEMS

Dans cette étude, nous nous sommes servis d'un logiciel de simulation par ordinateur, lequel a été manipulé par une spécialiste de la compagnie Hymac Ltée, vu la complexité de son utilisation.

La simulation est une représentation d'un procédé à l'aide de modèles mathématiques et les résultats sont habituellement donnés à l'état

d'équilibre, le temps n'est alors pas une variable affectant les résultats.

L'utilisation de la simulation à l'état d'équilibre permet, entre autres, de réaliser la conception d'un procédé (caractérisation), son optimisation et son dimensionnement. La conception du procédé implique le choix de l'équipement, la stratégie de recirculation, le calcul des coûts d'opération et de la consommation d'eau fraîche, la détermination de la qualité du produit fini et la caractérisation des effluents. L'optimisation du procédé implique une comparaison de différents procédés de mise en pâte (PTM, PCTM, PMR, PMAP, etc...), une réduction de l'utilisation d'eau fraîche et de la quantité d'effluents, une réduction des coûts d'opération et une optimisation de la qualité. Le dimensionnement implique la réalisation d'un bilan de masse et d'énergie détaillée.

De nombreuses données sont alors requises pour permettre de réaliser des simulations de procédés. Une liste exhaustive des diverses données requises, due à la quantité de bilans qu'il est possible d'envisager pour les divers procédés, est présentée sur le tableau 3.5.

Parmi les données de simulations mentionnées dans ce tableau, certaines se sont révélées fort utiles dans la réalisation de cette étude, laquelle se veut un rapprochement entre les conditions de laboratoire et d'usine. Les sections sur le prétraitement des pâtes (3.1) et sur l'importance du lavage de la pâte (4.1.1), utilisent des données de performance et d'efficacité des différents équipements pour déterminer et/ou relier ces effets à la réponse au blanchiment.

<u>Coûts unitaires</u>
- Bois
- Electricité
- Capitalisation
- Produits chimiques de mise en pâte et de blanchiment
<u>Données obtenues en usine</u>
- Performance et efficacité des différents équipements (Raffineurs, presses de lavages, etc...)
<u>Données obtenues en laboratoire ou en plan pilote</u>
Procédé et conditions d'opération:
- Blanchiment: Température, consistance, temps de rétention, consommation de produits chimiques, pH, blancheur, etc...
- Qualité (propriétés papetières): Propriétés de résistance, propriétés optiques

Tableau 3.5 Liste des données requises pour la simulation par ordinateur GEMS

La section sur la comparaison des séquences de blanchiment (4.2) utilise, entre autres pour la simulation, les données générées en laboratoire, les données sur les performances et efficacités des différents équipements et les coûts unitaires dans le but de réaliser une comparaison la plus complète et valide possible.

Un exemple de données de procédé et d'opération de blanchiment, résultant d'expériences de laboratoire, est représenté sur le tableau 3.6. Il est à noter que toutes les valeurs représentées dans le tableau servent à la simulation. Les résultats sur la qualité du produit fini, générés en laboratoire, forment une partie importante des données requises pour la simulation des procédés et des conditions d'opération. Un tableau représentant les résultats de laboratoire sur les propriétés de résistance et optiques est présenté sur le tableau 3.7.

HYMAC LTD - BLEACHING

WOOD	SAPIN/EPIN	EXP. NO. : 350
CODE	cTMP	DATE : 13/03/91
STAGE	1 (P)	

CHEMICALS AND CONDITIONS

Na ₂ SiO ₃	%	3.0	3.0	3.0	3.0
MgSO ₄	%	0.05	0.05	0.05	0.05
NaOH	%	0.86	2.06	3.26	5.66
D.T.P.A.	%	0.4	0.4	0.4	0.4
H ₂ O ₂ ADDED	%	1.0	2.0	3.0	5.0
NaBH ₄	%				
Na ₂ S ₂ O ₄	%				
Na ₂ SO ₃	%				
DRY PULP	g	35	35	35	35
CONSISTENCY	%	25.0	25.0	25.0	25.0
TEMPERATURE	C	70	70	70	70
RETENTION TIME	hr.	1.5	1.5	1.5	1.5
pH (INITIAL)	-	10.3	11.2	11.7	11.9
pH (FINAL)	-	8.4	9.0	9.6	10.4
pH (NEUTRALISATION)	-	5.5	5.5	5.5	5.5
H ₂ O ₂ (RES.) (g/100 g OD)		0.18	0.38	0.38	0.28
H ₂ O ₂ (CONS.) (g/100 g OD)		0.82	1.62	2.62	4.72
H ₂ O ₂ (FRESH) (g/100 g OD)					

OPTICAL PROPERTIES AND BLEACHING COSTS

BEFORE REVERSION :

BRIGHTNESS (ISO-457nm) %		62.3	71.8	76.5	78.7	81.1
L*	-	88.59	92.88	94.65	95.25	95.83
A*	-	0.33	-1.18	-1.51	-1.78	-2.02
B*	-	10.16	9.56	8.75	8.02	7.23
COST (ADDED) (\$ CAN)		27.46	41.66	55.87	84.28	
COST (CONS.) (\$ CAN)		25.34	37.14	51.34	80.96	

AFTER REVERSION :

BRIGHTNESS (ISO-457nm) %		61.6	70.9	75.3	77.5	79.4
L*	-	88.40	92.62	94.40	95.03	95.45
A*	-	0.16	-0.81	-1.52	-1.76	-2.03
B*	-	10.57	9.78	9.12	8.60	7.90

Tableau 3.6 Conditions d'opération et résultats de blanchiment en laboratoire

PROJECT: REVERSION		HYMAC LTD (CRPP/UGTR)				
WOOD: SPRUCE/BALSAM						
PROCESS: BCTMF (H)						
FILE: KH		DATE: MARCH 91				
CODE		252.0	252.1	252.2	252.3	252.4
ENERGIE (Kwh/BDMT)		0	0	0	0	0
	(MJ/kg)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	(HPD/BDMT)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PULP PROPERTIES						

FREENESS (ml)		73	72	76	78	74
DRY SHEET PROPERTIES						

STRUCTURAL						

BASIS WEIGHT (g/m2)		59.06	59.80	60.30	60.47	59.34
BULK (X 0.001 m3/kg)		2.74	2.83	2.78	2.83	2.77
DENSITY (kg/m3)		365.05	353.64	359.81	353.03	361.17
POROSITE (ml/min)						
STRENGTH						
TENSILE INDEX (N.m/g)		43.21	44.31	42.51	40.83	41.98
BREAKING LENGTH (km)		4.41	4.52	4.34	4.17	4.28
STRETCH (%)		2.01	2.00	1.95	2.05	1.85
WORK TO RUPTURE (cm*gf)		522	532	500	509	456
BURST INDEX (kPa*m2/g)		2.47	2.46	2.37	2.38	2.40
BURST FACTOR (gf*cm2*m2/g)		25.17	25.13	24.16	24.30	24.50
TEAR INDEX (mN*m2/g)		8.13	7.57	7.58	8.04	8.54
TEAR FACTOR (100 gf*cm2/g)		82.89	77.16	77.26	82.02	87.04
L.R. LIMITE (km)						
OPTICAL PROPERTIES						

	D.W.	62.3	68.5	68.4	69.7	69.6
ISO-BRIGHTNESS (0-457nm,%)		59.5	65.3	65.7	66.1	66.2
VISUAL EFFICIENCY(10FMY,%)		70.8	76.3	76.9	77.6	77.4
OPACITY (%)		97.3	95.3	95.2	95.1	94.9
SCATTERING COEFF. (cm2/g)		700	685	694	701	687
ABSORPTION COEFF. (cm2/g)		42.2	25.2	24.1	22.7	22.6

Tableau 3.7 Résultats de laboratoire sur les propriétés de résistance et les propriétés optiques des pâtes utilisées

La présente étude implique plus particulièrement le blanchiment, la simulation a donc été concentrée sur les procédés de blanchiment, sans oublier la simulation du procédé de mise en pâte PCTM.

Le logiciel de simulation par ordinateur utilisé dans cette étude est GEMS, pour "General Energy and Mass balance System", lequel implique une série de blocs, plus ou moins reliés entre eux, représentant toutes les opérations de l'usine ou de la section simulée.

Chaque bloc représente une opération mathématique, laquelle est reliée à une opération d'un appareil, et tous les blocs, reliés dans le même ordre logique du procédé à simuler, forment un schéma bloc GEMS, où un exemple de bloc de simulation d'un procédé de mise en pâte PCTM avec lavage interstade et blanchiment au peroxyde d'hydrogène, est donné sur la figure 3.2.

Un exemple de résultats de sortie au traitement de simulation est représenté sur le tableau 3.8. On remarque dans ce tableau les procédés simulés avec et sans presses de lavage après blanchiment, la consommation de peroxyde d'hydrogène par le sulfite résiduel et les solides dissous organiques, la charge de peroxyde laquelle représente la quantité de peroxyde ajouté frais durant la bonne marche de la section blanchiment. La charge totale de peroxyde d'hydrogène laquelle comprend le peroxyde frais plus celui recyclé ou la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire au démarrage de la section blanchiment, et la quantité de peroxyde consommé durant le blanchiment.

Figure 3.2 Bloc de simulation GEMS pour une usine de mise en pâte PCTM avec lavage interstade et blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Tableau 3.8a

**Résultats de sortie du traitement de simulation pour les
procédés de blanchiment en un stade**

RESULTATS DE SIMULATIONS

PROCEDES	PEROXYDE CONSOMME PAR: (%)		PEROXYDE FRAIS (%)	CHARGE TOTALE DE PEROXYDE (%)	PEROXYDE CONSOMME TOTAL (%)	BLANCHEUR ISO (%)	GAIN DE BLANCHEUR (%)	ORGANIQUES A L'ENTREE (kg/t)	COUTS DE BLANCHIMENT (CAN/t)
	SO ₃ ⁻	Organiques							
P (MC)	0	1.34	2.05	2.33	1.84	76.7	8.6	16.97	51.87
Avec	0	1.49	3.05	3.49	2.71	79.2	11.1	14.68	74.74
presse de	0	1.44	3.97	4.43	3.57	80.0	11.9	13.14	95.91
lavage	0	1.33	5.45	6.33	4.48	81.3	13.2	10.97	130.09
	0	0.98	8.18	8.98	6.82	81.7	13.6	7.80	190.41
P (HC)	0.036	0.95	1.97	1.97	1.61	77.6	9.5	11.00	53.08
Sans	0.033	1.08	3.10	3.10	2.49	79.7	11.6	10.23	77.77
presse de	0.031	1.19	4.21	4.21	3.37	81.6	13.5	9.65	102.17
lavage	0.028	1.21	6.22	6.22	5.30	82.9	14.8	8.89	147.47
	0.024	1.13	9.15	9.15	7.88	83.5	15.4	8.01	213.74
P (MC)	0.032	0.74	1.76	1.76	1.28	76.7	8.6	9.49	49.34
Sans	0.027	0.80	2.82	2.82	2.03	79.2	11.1	8.00	72.86
presse de	0.025	0.83	3.84	3.84	2.97	80.0	11.9	7.63	95.69
lavage	0.025	0.96	5.98	5.98	4.13	81.3	13.2	7.94	143.02
	0.020	0.81	8.82	8.82	6.66	81.7	13.6	6.46	207.82
P (HC)	0	0.60	1.58	1.60	1.23	77.6	9.5	6.86	45.40
Avec	0	0.71	2.67	2.71	2.10	79.7	11.6	6.69	69.42
presse de	0	0.81	3.74	3.81	2.97	81.6	13.5	6.53	93.16
lavage	0	0.84	5.75	5.84	4.92	82.9	14.8	6.20	138.50
	0	0.81	8.68	8.81	7.54	83.5	15.5	5.74	203.39

Tableau 3.8b
Résultats de sortie du traitement de simulation pour les
procédés de blanchiment en deux stades

PROCEDES	PEROXYDE CONSOMME PAR: (%)		PEROXYDE FRAIS (%)	CHARGE TOTALE DE PEROXYDE (%)	PEROXYDE CONSOMME TOTAL (%)	BLANCHEUR ISO (%)	GAIN DE BLANCHEUR (%)	ORGANIQUES A L'ENTREE (kg/t)	COUTS DE BLANCHIMENT (CAN/t)
	SO ₂	Organiques							
PP(MC-MC)	0	0.92	2.81	3.92	2.38	79.8	11.7	9.53/7.67	81.19
	0	0.97	3.48	4.97	2.89	80.6	12.5	9.30/7.35	97.75
	0	1.05	4.02	6.05	3.23	81.8	13.7	9.20/7.05	110.36
	0	1.03	4.72	7.03	3.83	82.4	14.3	8.62/6.56	125.42
	0	0.99	5.94	9.00	4.73	82.4	14.3	8.37/5.90	154.21
PP(MC-HC)	0	0.62	3.06	3.61	2.64	80.8	12.7	8.91/2.33	86.15
	0	0.73	3.87	4.73	3.28	82.2	14.1	8.79/2.29	105.24
	0	0.77	4.85	5.77	4.18	83.2	15.1	8.50/2.21	127.49
	0	0.77	5.55	6.76	4.74	83.0	14.9	8.30/2.15	144.29
	0	0.71	6.91	8.72	5.75	83.1	15.0	7.47/1.42	174.84
PY(HC-MC) Y=0.5%	0.033	0.89	1.91 (2.34)	1.91	1.54	79.6	11.5	10.22	64.75
	0.031	1.03	3.05 (3.48)	3.05	2.44	81.4	13.3	9.66	89.68
	0.028	1.12	4.14 (4.57)	4.14	3.30	83.4	15.3	9.07	113.80
	0.025	1.12	6.13 (6.56)	6.13	5.21	84.1	16.0	8.23	158.77
	0.022	1.04	9.06 (9.49)	9.06	7.79	83.9	15.8	7.33	224.90
PY(HC-MC) Y=1%	0.032	0.86	1.90 (2.76)	1.90	1.53	80.0	11.9	10.00	72.12
	0.029	0.99	3.01 (3.87)	3.01	2.40	82.5	14.4	9.30	96.61
	0.028	1.01	4.13 (4.99)	4.13	3.29	83.0	14.9	8.92	121.24
	0.024	1.10	6.12 (6.98)	6.12	5.20	84.2	16.1	8.08	166.13
	0.021	1.01	9.03 (9.89)	9.03	7.76	84.4	16.3	7.16	232.12
PY(HC-MC) Y=1.5%	0.031	0.85	1.87 (3.16)	1.87	1.50	80.4	12.3	9.75	79.31
	0.028	0.96	2.98 (4.27)	2.98	2.37	82.2	14.1	9.05	103.77
	0.027	1.07	4.10 (5.39)	4.10	3.26	83.5	15.4	8.68	128.35
	0.023	1.07	6.08 (7.37)	6.08	5.16	84.5	16.4	7.83	173.08
	0.020	0.99	9.01 (10.30)	9.01	7.74	84.1	16.0	7.00	239.36

Le tableau 3.8 nous montre également la blancheur, le gain de blancheur et la quantité de solides dissous organiques à l'entrée de la section blanchiment et des coûts associés au blanchiment. Ce tableau, généré grâce à la simulation et les résultats de laboratoire, a servi de base pour les nombreuses comparaisons et figures effectuées dans cette étude tel que présenté à la section 4.2.

Une représentation graphique, des différents comportements des peroxydes, est illustrée à la figure 3.3. Elle représente les différentes quantités de peroxyde ajouté, frais et consommé pour la séquence au peroxyde d'hydrogène en deux stades PP (MC-HC). Il est à noter que toutes les valeurs de peroxyde d'hydrogène exprimées tiennent compte de la présence de sulfite de sodium et de solides dissous organiques détectés par la simulation.

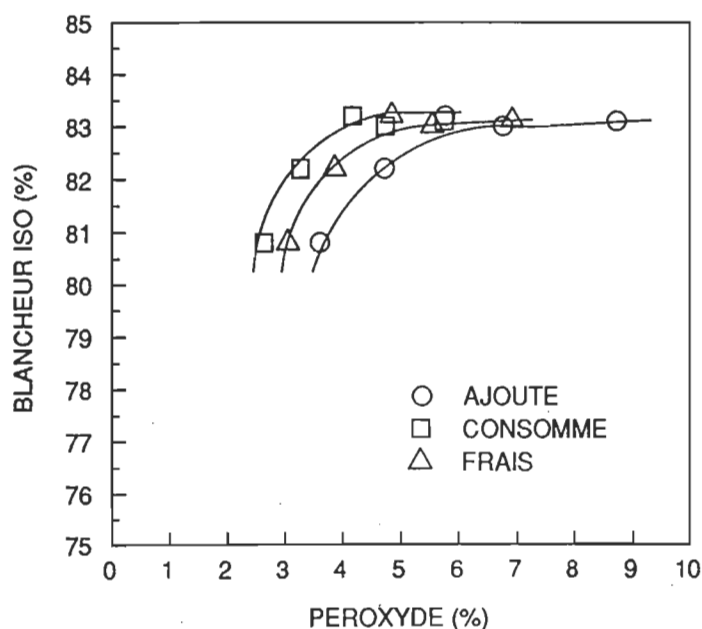


Figure 3.3 Représentation des différents comportements des peroxydes ajoutés, frais et consommés pour la séquence au peroxyde d'hydrogène en deux stades PP (MC-HC)

3.4. La fabrication des feuilles, la détermination de la blancheur et de la couleur

Après blanchiment, un échantillon de pâte neutralisé et/ou lavé est désintégré pendant 5 minutes à une consistance de 0,35%. Deux feuilles de 3,5g sec sont réalisées sur une formette anglaise standard en acier inoxydable selon la norme ACPP C.5. Dans tous les cas, pour la dilution et la fabrication des feuilles, de l'eau déminéralisée possédant une conductivité inférieure à 2µS a été utilisée.

Les feuilles sont pressées pendant 3 minutes à une pression de 50psig (kPa, puis conservées 24 heures à une température de 23°C et 50% d'humidité relative. Les mesures de blancheur et de la couleur ont été effectuées à l'aide d'un photomètre Carl-Zeiss Elrepho, filtre #8, 9, 10 et 11 ou d'un Technibrite.

3.5. La mesure des propriétés physiques

Les mesures pour les essais physiques des papiers secs ont été réalisées dans une chambre à atmosphère contrôlée où la température était maintenue à 23°C et une humidité relative de 50%. Ces mesures ont été effectuées selon les normes standard de l'ACPP. Le tableau 3.9 représente toutes les méthodes de l'ACPP utilisées pour la réalisation des feuilles de 1,2g et de la détermination des diverses propriétés papetières des papier secs.

<u>Analyses</u>	<u>Méthodes ACPP</u>
Consistance	D.16
Grammage	D.3
Indice d'égouttage	C.1
Enlèvement de la latence (Domtar)	C.8
Conditions standard et atmosphère contrôlé	A.4
Fabrication des feuilles	C.4
Essai physique des formettes de pâte	D.12
Longueur de rupture	D.34
Indice d'éclatement	D.8
Indice de déchirure	D.9
Opacité, coefficient de diffusion et d'absorption	E.2
Blancheur et coordonnées de couleurs L*,a*,b*	E.1

Tableau 3.9 Méthodes standard de l'ACPP utilisées pour la préparation et l'analyse des papiers secs

3.6. La mesure des propriétés d'effluents

La méthode d'évaluation de la qualité des effluents pour différents procédés de mise en pâte mécanique⁽⁶¹⁾ a été utilisée afin de déterminer les données environnementales des pâtes. Les données environnementales (DCO et solides dissous) ont été mesurées selon les procédures standard de l'ACPP (tableau 3.10).

<u>Analyses</u>	<u>Méthodes</u>
Demande chimique en oxygène, DCO	H.3P
Solides dissous, SD	H.1

Tableau 3.10 Méthodes standard de l'ACPP utilisées pour la préparation et l'analyse des propriétés d'effluents

4. RESULTATS

La demande sans cesse grandissante pour les pâtes blanchies, d'un produit fini avec des hauts standards de qualité et des coûts le plus bas possible, nécessite entre autre une optimisation des séquences de blanchiment. De plus en plus, les différents paramètres de blanchiment (température, temps de rétention, consistance), et les conditions et concentrations des additifs chimiques au blanchiment (soude caustique, complexants d'ions métalliques) ont été évalués dans le but d'optimiser les séquences de blanchiment.

Les séquences de blanchiment impliquant le peroxyde d'hydrogène méritent une attention particulière, étant celles permettant l'obtention des plus hauts standards de qualité. Des comparaisons, au niveau de la blancheur, des coordonnées de couleurs L^* (luminosité) et b^* (teinte jaune), des coûts associés au blanchiment et des considérations environnementales, seront abordés dans la plupart des sections suivantes.

Cette étude porte premièrement sur une optimisation de certains paramètres de blanchiment (consistance, pH de neutralisation) et sur l'importance du lavage de la pâte avant blanchiment, un domaine qui a toujours été négligé et pourtant bien réel en usine.

Deuxièmement, on effectue une comparaison des diverses séquences de blanchiment impliquant le peroxyde d'hydrogène, et la meilleure séquence sera déterminée. Cette séquence sera optimisée.

Un autre secteur qui n'a pas fait l'objet d'une analyse sérieuse jusqu'à

maintenant, soit la variation des propriétés papetières des pâtes au cours du blanchiment, est donc évalué.

4.1. Optimisation de la séquence de blanchiment au peroxyde d'hydrogène de pâtes mécaniques et chimico-mécaniques

4.1.1. L'importance du lavage de la pâte avant blanchiment

Les usines de l'Est du Canada ont la réputation d'utiliser de grandes quantités d'eau fraîche, pour les opérations de transport et de lavage de la pâte, caractérisant alors un haut niveau de rejet d'eau blanche à l'égout. Cependant, ces usines à système ouvert, devront restreindre considérablement leur consommation d'eau, suite aux règlements plus sévères des gouvernements. Le circuit d'eau blanche deviendra de plus en plus fermé, augmentant la concentration des solides dissous, des matières extractibles et des ions métalliques dans la pâte. Une haute efficacité de lavage deviendra alors essentielle dans le but de réduire au minimum l'effet de ces contaminants dans la pâte, et elle sera encore plus importante lorsqu'un blanchiment au peroxyde d'hydrogène sera envisagé.

4.1.1.1. Effets de lavages sur un mélange commercial 50/50 de pâte PCTM/PMM de sapin/épinette d'une usine de l'Est du Canada

Dans cette section, on tente d'améliorer le gain de blancheur, par la réalisation de meilleurs lavages ou par l'augmentation de la consistance de pressage, sachant que la pâte utilisée était déjà relativement propre. La pâte provient d'une usine utilisant une très grande quantité d'eau. Les

procédures de lavages utilisées ont été expliquées à la section 3.1., et les résultats des différentes ELT en fonction des consistances et des lavages, sont présentées dans le tableau 4.1.

Traitement	Consistance d'entrée Ce (%)	Consistance de sortie Cs (%)	Efficacité de lavage théorique ELT (%)
A30	3,0	30	92,8
A35	3,0	35	94,3
A40	3,0	40	95,4
B40	8,0	40	87,0
C40	11,0 3,0	40 40	99,1

Tableau 4.1. Résultats de calculs de l'ELT pour différents traitements de lavage, pâte PCTM/PMM de sapin/épinette de l'Est du Canada

L'effet de l'augmentation de la consistance de pressage sur la réponse au blanchiment est montrée sur la figure 4.1 (A30,A35,A40). On remarque qu'il n'y a peu ou pas d'effet suite à l'augmentation de la consistance finale de pressage de 30 à 40%. L'augmentation de l'ELT de 92,8% à 95,4% accroît le gain de blancheur.

Concernant l'effet de différents lavages sur la blancheur, on remarque sur la figure 4.1 (A40,B40,C40) qu'il y a très peu d'effet associé à l'augmentation de l'ELT de 87% à 99,1%. Une légère amélioration a été remarquée entre le lavage le moins efficace et les autres lavages plus efficaces.

En résumé, l'augmentation de la consistance de pressage ou de la sévérité du lavage n'apporte pas de bénéfice sur le gain de blancheur, et donc sur

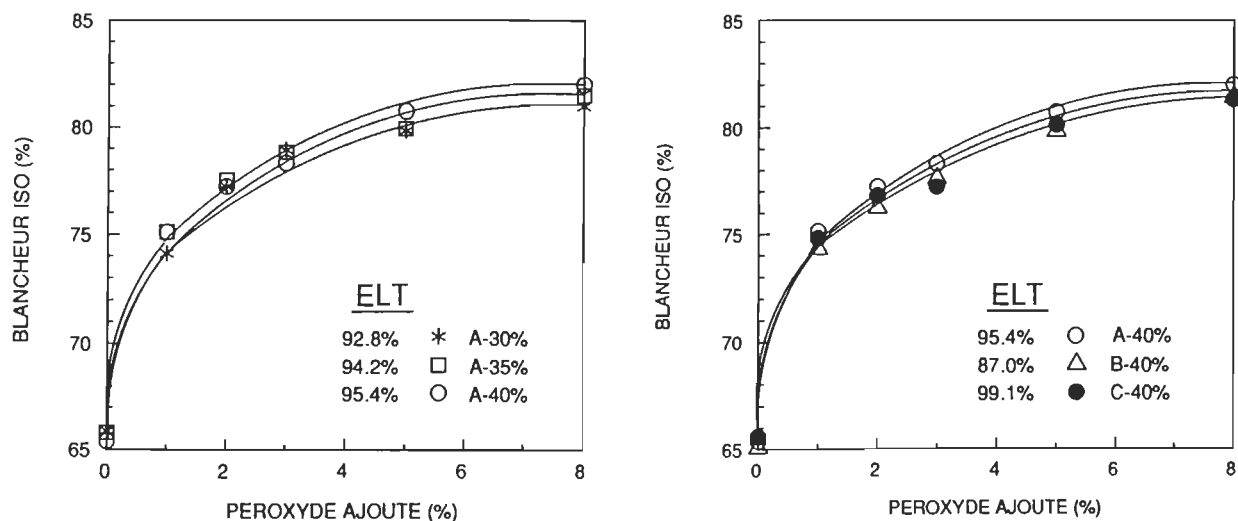


Figure 4.1 Effet de l'augmentation de la consistance de pressage et de la sévérité du lavage sur la réponse au blanchiment (pâte de sapin/épinette de l'Est du Canada)

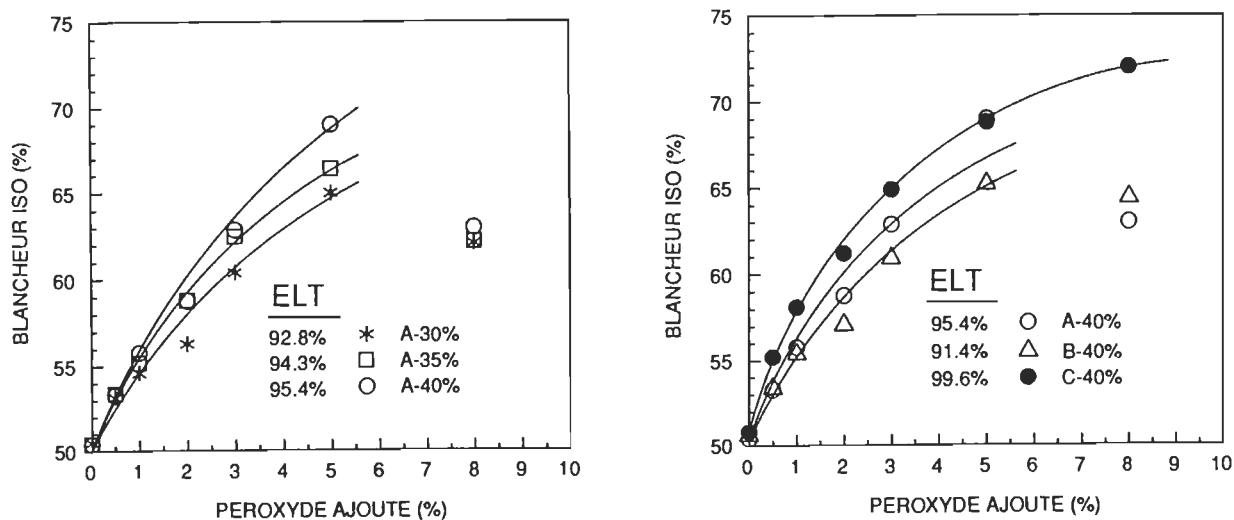


Figure 4.2 Effet de l'augmentation de la consistance de pressage et de la sévérité du lavage sur la réponse au blanchiment (pâte de pins du Mexique)

les coûts de blanchiment. Ceci confirme pourquoi l'usine fabriquant ce type de pâte, utilise un grand volume d'eau fraîche.

Cependant, lorsque les normes seront plus sévères, l'eau blanche sera donc plus contaminée, causant une diminution de la propreté de la pâte. La section suivante tente de démontrer qu'une usine possédant un système très fermé d'eau blanche (l'alimentation en eau étant contrôlée), l'augmentation de l'ELT permet d'augmenter le gain de blancheur et de réduire les coûts associés au blanchiment.

4.1.1.2. Effet de lavages sur une pâte thermomécanique d'un mélange de pins du Mexique

Dans cette partie, on veut démontrer que mieux presser et mieux laver la pâte permet d'obtenir de meilleurs gains de blancheur en plus de réduire la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire au blanchiment. Le tableau 4.2 représente les différentes consistances initiales et finales, les différents lavages ainsi que les ELT correspondantes étudiées.

Traitement	Consistance d'entrée C_e (%)	Consistance de sortie C_s (%)	Efficacité de lavage théorique ELT (%)
A30	3,0	30	92,8
A35	3,0	35	94,3
A40	3,0	40	95,4
B40	5,4	40	91,4
C40	5,4 3,0	40 40	99,6

Tableau 4.2 Résultats de calculs de l'ELT pour différents traitements de lavage, pâte PTM de pins du Mexique

En premier lieu, nous déterminons l'effet sur le blanchiment de l'augmentation de la consistance de pressage de la pâte ayant subi le traitement intermédiaire A. Suite aux résultats obtenus, on a généré la figure 4.2 (A30,A35,A40), qui représente la blancheur en fonction de la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté.

On constate que pour différentes efficacités de lavage dans le traitement intermédiaire, plus l'efficacité de lavage est importante (92,8% à 95,4%), plus la blancheur obtenue est grande. En effet, le fait d'augmenter la consistance de 30 à 40% permet d'améliorer le gain de blancheur de 1 à 3 points selon la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté. De plus, pour une blancheur cible, une réduction de la quantité de peroxyde d'hydrogène d'environ 20% est possible par le pressage à 40% de consistance au lieu de 30%.

La figure 4.2 représente l'effet des différents traitements de lavage (A,B,C) sur le blanchiment. On remarque que plus le traitement est sévère, plus le gain de blancheur est amélioré, l'ELT passant de 91,4% à 99,6%. En effet, des gains supplémentaires de blancheur de 3-4 points sont remarqués entre le traitement le moins sévère et le plus efficace. Il permet aussi de réduire la quantité de peroxyde d'hydrogène de 30 à 40%, pour l'atteinte de la blancheur cible, ce qui n'est pas négligeable.

L'effet de différentes consistances de pressage et de différents lavages sur les coordonnées de couleur L^* et b^* est présenté sur les figures 4.3 et 4.4. On remarque, dans le cas de la luminosité, que le comportement des courbes

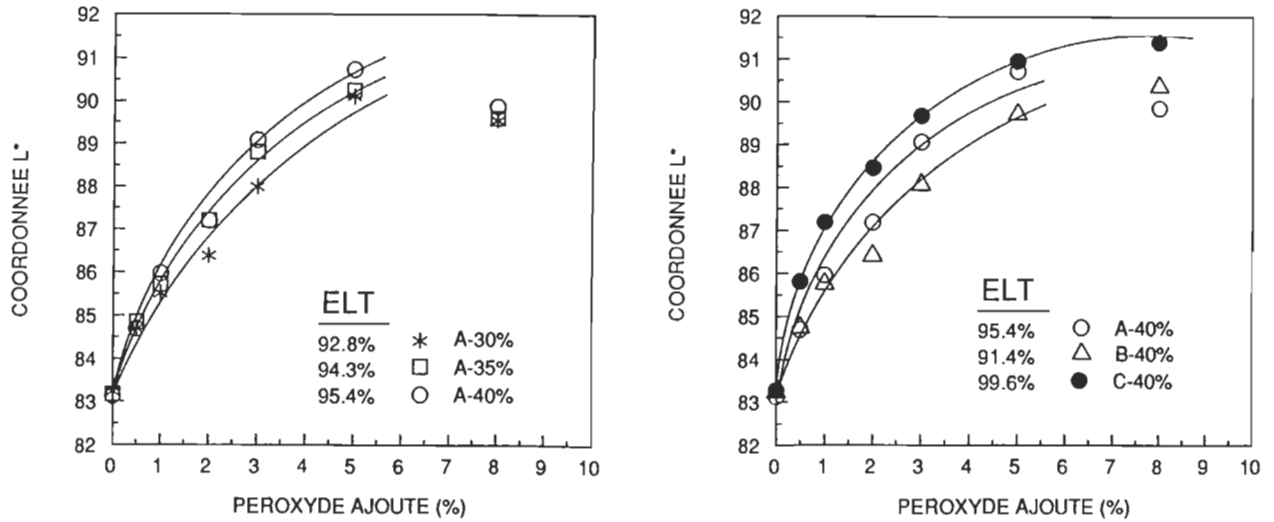


Figure 4.3 Relation entre la luminosité (L^*) de la pâte blanchie et la quantité de peroxyde ajouté pour différentes consistances de pressage et différents lavages

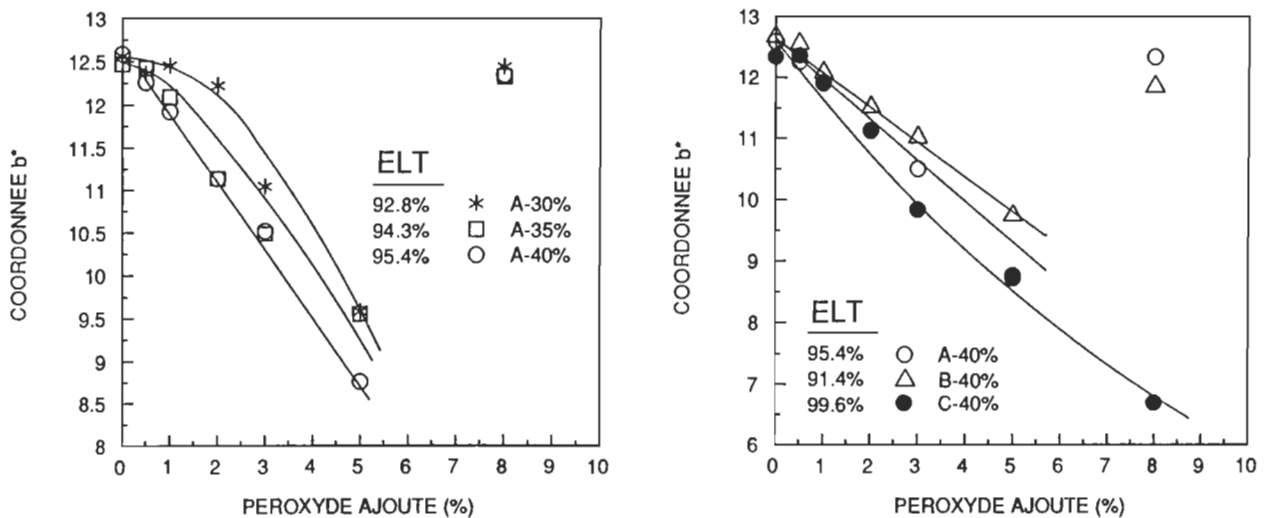


Figure 4.4 Relation entre la teinte jaune (b^*) de la pâte blanchie et la quantité de peroxyde ajouté pour différentes consistances de pressage et différents lavages

est identique à celle de la réponse de la pâte à la blancheur et ce, par l'augmentation de l'efficacité de lavage. L'augmentation de l'ELT peut contribuer à augmenter la luminosité de 0,2 à 1 point.

Pour l'abaissement de la teinte jaune des pâtes en fonction de la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté et de l'accroissement de l'ELT, la figure 4.4 nous démontre bel et bien l'avantage d'une haute efficacité de lavage sur la teinte jaune des pâtes blanchies. En effet, un abaissement de l'ordre de 0,5 à 1 point est remarqué par l'augmentation de l'ELT.

Pour donner une idée de la réduction des coûts de produits chimiques de blanchiment par l'augmentation de la consistance de pressage, on présente sur la figure 4.5 (A30,A35,A40) les coûts de produits ajoutés en fonction de la blancheur. On peut constater que le fait d'augmenter la consistance de pressage de 30 à 40%, pour un domaine de blancheur de 55 à 65%, permet d'économiser de 20 à 30% de produits chimiques. L'utilisation d'une presse plus performante, malgré un coût d'achat plus important, pourrait être bien remboursée en peu de temps grâce à l'économie réalisée en produits chimiques.

Concernant maintenant l'économie en produits chimiques qui peut être réalisée par la réalisation d'un meilleur lavage avant blanchiment, la figure 4.5 (A40,B40,C40), représente les coûts de produits chimiques ajoutés en fonction de la blancheur. Le fait d'augmenter la sévérité du lavage (donc de l'efficacité de lavage) de près de 9%, permet de réaliser des économies en produits chimiques de plus de 30%, pour un domaine de blancheur de 55 à

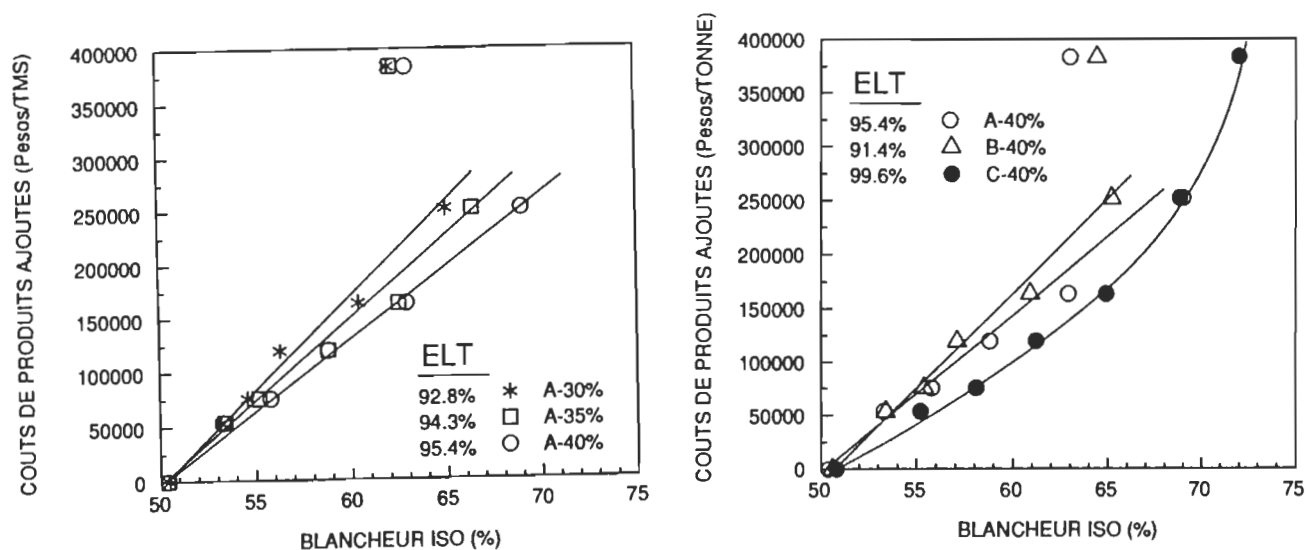


Figure 4.5 Effet de l'augmentation de la consistance de pressage et de différents lavages sur les coûts de produits chimiques ajoutés en fonction de la blancheur

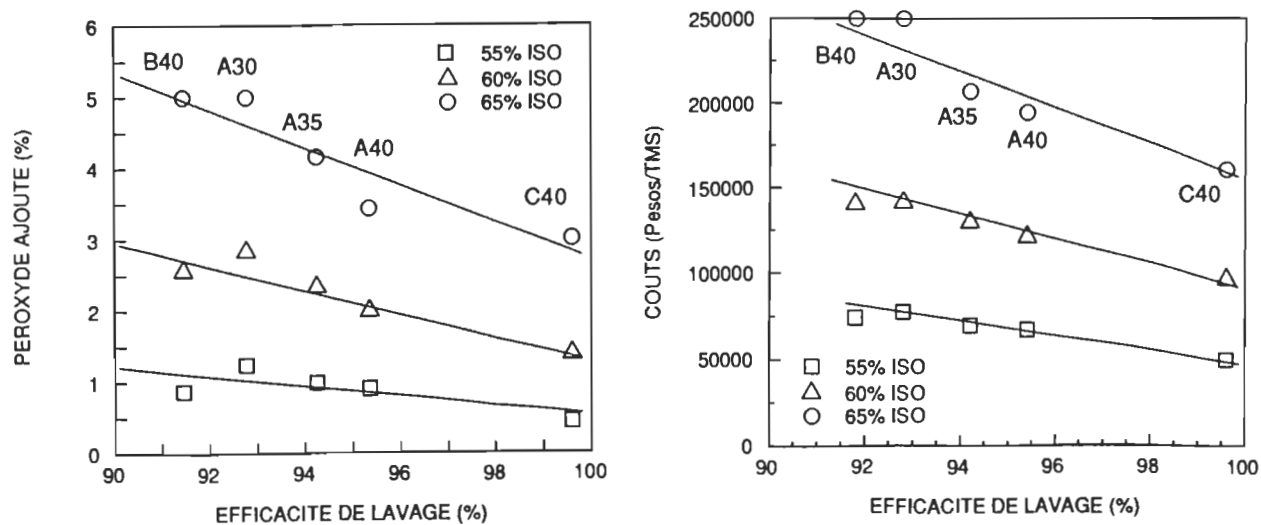


Figure 4.6 Relation entre le peroxyde et les coûts de produits chimiques ajoutés, en fonction de l'efficacité de lavage théorique (ELT)

65%. Un autre avantage à réduire la consommation de produits chimiques, est la réduction par le fait même de rejets de ces derniers à l'effluent sur lequel les normes environnementales sont de plus en plus sévères.

D'autres représentations seront maintenant abordées dans le but de mieux saisir le concept de l'efficacité de lavage et de ses effets sur le blanchiment. Si on utilise les figures 4.2 à 4.5 précédentes, pour déterminer les quantités de peroxyde d'hydrogène ajoutée nécessaires pour l'atteinte des niveaux de blancheur 55, 60 et 65% ISO par interpolation et ce pour les différentes efficacités de lavage, on peut porter en graphique la quantité de peroxyde d'hydrogène ajoutée et les coûts de produits chimiques en fonction de l'efficacité de lavage pour différentes blancheurs cibles, desquelles on génère la figure 4.6.

Lorsque l'on regarde attentivement ces deux figures, on remarque que plus la blancheur désirée est élevée, plus la pente est importante, ce qui signifie que plus la blancheur voulue est élevée, plus l'efficacité de lavage est importante. Cette constatation permet de réduire la quantité et les coûts en produits chimiques de blanchiment.

A titre d'exemple, si on utilise les résultats pour 55% ISO de blancheur, l'augmentation de l'efficacité de lavage de 92 à 99% permet une réduction de la quantité de peroxyde d'hydrogène ajoutée de 1.25% à 0.50%, et des coûts de 38%. Pour 65% de blancheur, on obtient une réduction considérable de la quantité de peroxyde d'hydrogène, il passe de 5.13% à 3.00% produisant une réduction des coûts de blanchiment de 33%.

Une façon de voir l'économie potentielle à réaliser en augmentant l'efficacité de lavage, est de représenter le peroxyde d'hydrogène résiduel en fonction de la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté et ce, pour différentes efficacités de lavage (figure 4.7). On constate que plus l'efficacité de lavage est importante, plus la quantité de peroxyde d'hydrogène résiduel est élevée et ce, peu importe la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté, démontrant une augmentation de la stabilité du peroxyde d'hydrogène dans la liqueur de blanchiment.

Afin de démontrer qu'il existe une relation entre les solides dissous, la DCO et la blancheur, une série de figures ont été générées grâce aux résultats d'analyse. Suite à l'analyse du filtrat de la pâte au départ, nous avons déterminé la teneur de la pâte en solides dissous et en DCO. Utilisant ces dernières données et un bloc de simulation GEMS, un bilan de masse fut réalisé sur les différents lavages réalisés au départ. On a pu ainsi déterminer de façon approximative les solides dissous, la DBO et la DCO de la pâte lavée et de leurs effets sur le blanchiment.

Ces résultats concluants sont montrés sur la figure 4.8 où l'on retrouve la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté en fonction de la DCO, des solides dissous et de la DBO de la pâte lavée. On remarque que plus l'efficacité de lavage est importante, moins il y a de DCO, de DBO et de solides dissous dans la pâte lavée, causant donc une diminution considérable de la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire à l'obtention de blancheurs cibles. L'effet prenant de plus en plus d'importance pour de plus hautes blancheurs.

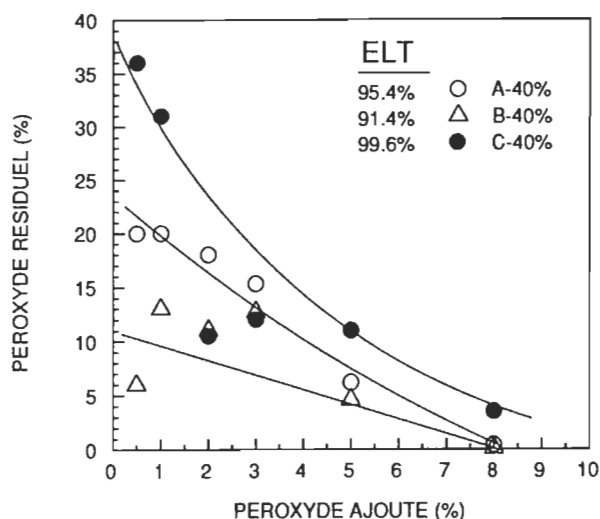


Figure 4.7 Relation entre la quantité de peroxyde résiduel et la quantité de peroxyde ajouté, pour différents lavages

Grâce à ces résultats expérimentaux, on a pu dériver deux équations empiriques reliant entre autres la quantité de peroxyde d'hydrogène qui est nécessaire au blanchiment, au contenu de la pâte en DCO et en solides dissous pour l'atteinte d'une blancheur.

$$\%H_2O_2 = 0,0092 * DCO(kg/t) * \Delta Iso$$

$$\%H_2O_2 = 0,0368 * SD(kg/t) * \Delta Iso$$

Ces deux équations permettent d'approximer et de simuler des procédés de lavage, de blanchiment et certains paramètres d'effluents. De plus, l'efficacité de lavage est toute aussi importante au niveau de l'élimination du sulfite de sodium, résultant de la cuisson chimique. Par exemple les procédés de mise en pâte PCM et PCTM, ce dernier décompose stoechiométriquement le peroxyde d'hydrogène par la réaction suivante:



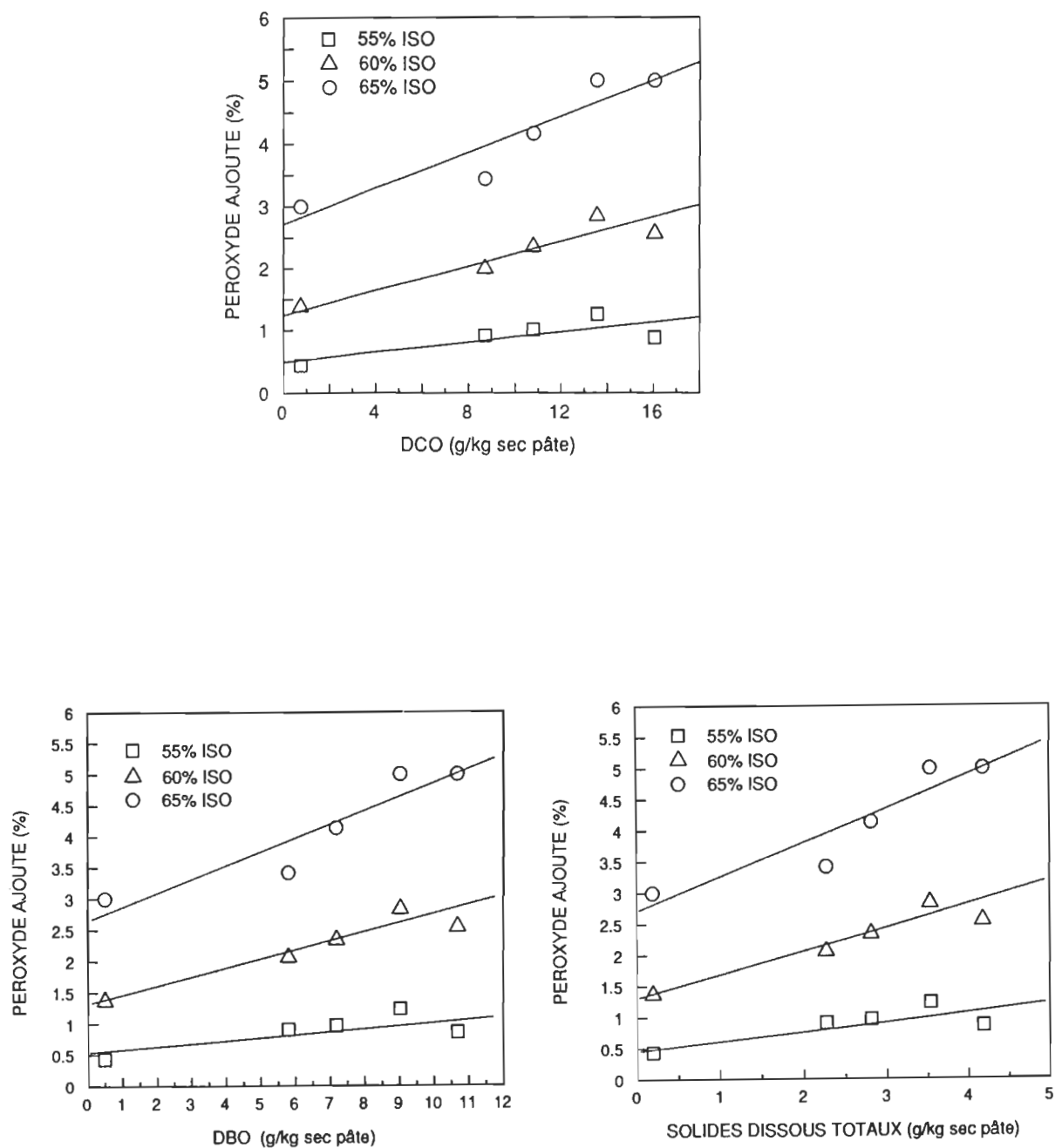


Figure 4.8 Relation entre la quantité de peroxyde ajouté et le contenu de la pâte en DCO, en DBO et en SD, pour différentes blancheurs finales obtenues

Des analyses de filtrats de pâte (eau blanche) ont été réalisées sur des pâtes. Trois usines de l'Est du Canada, produisant des pâtes thermomécaniques dont l'usine C qui a fait l'objet d'une analyse de l'efficacité de lavage dans la section 4.1.1.1, et l'usine du Mexique produisant la pâte PTM de pin, ont été analysées et les résultats sont présentés dans les tableaux 4.3 et 4.4. On constate que les différences les plus significatives entre les différentes pâtes analysées se retrouvent dans les paramètres environnementaux, solides dissous, DCO et DBO (tableau 4.3).

Mesure	Usine du	Usines	Est du Canada	
	Mexique	A	B	C
pH	6,78	----	----	5,38
DCO (mg/L)	10700	5920	4120	2100
DBO ₇ (mg/L)	7120	2200	970	320
S.D. (mg/L)	2791	1556	1036	----

Tableau 4.3 Résultats d'analyses des paramètres environnementaux des filtrats de pâtes PTM et PCTM d'usines de l'Est du Canada et du Mexique

Elements Conc. (mg/L)	Usine du	Usines	Est du Canada	
	Mexique	A	B	C
Aluminium	6,7	1,7	6,4	1,6
Calcium	25	31	182	20
Cuivre	0,14	0,80	0,05	0,11
Fer	0,37	1,20	2,30	1,60
Manganèse	1,62	9,90	3,70	3,70

Tableau 4.4 Signature métallique des filtrats de pâtes PTM et PCTM d'usines de l'Est du Canada et du Mexique

Si on compare les pâtes de l'Est du Canada en fonction de celle du Mexique, on peut alors confirmer l'utilisation d'une quantité d'eau fraîche supérieure pour les usines de l'Est du Canada par rapport à celle du Mexique. Des valeurs de 2 à 7 fois plus élevées pour la pâte du Mexique comparativement aux usines A et B de l'Est du Canada, et de 5 à 20 fois plus élevées par rapport à la pâte de l'usine C, où l'effet de lavage a été comparé précédemment (section 4.1.1.1).

Lorsque les usines canadiennes devront fermer leur circuit d'eau blanche à un niveau passablement inférieur, afin de réduire leur consommation d'eau, elles devront considérer l'augmentation de leur efficacité de lavage comme une nécessité, dans le but de conserver les mêmes niveaux de qualité de leur produit fini.

En résumé, l'efficacité du stade de lavage avant blanchiment, a un impact déterminant sur la consommation de peroxyde d'hydrogène, pour atteindre une blancheur donnée. Le lavage donnant la plus haute efficacité (traitement C40) a servi de prétraitement pour toutes les expériences de blanchiment subséquentes.

4.1.1.3. Effet de la concentration en solides dissous sur le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade (Pâte PCTM de sapin/épinette)

Cette partie de l'étude a pour but de simuler la réduction de la quantité d'eau fraîche nécessaire au fonctionnement des usines, lesquelles devront réduire leur consommation afin de respecter les futurs règlements environnementaux.

La réduction de cette quantité d'eau fraîche implique une fermeture du circuit d'eau blanche, résultant alors en une augmentation des solides dissous que véhiculera la pâte. Ces solides dissous, organiques (matières extractibles) et inorganiques (ions métalliques), possèdent une influence sur le peroxyde d'hydrogène, tel que démontré précédemment (section 2.2 et 4.1), nécessitant alors une augmentation de l'ELT pour maintenir les normes voulues (pâte Mexique, section 4.1.1.2).

La pâte a été lavée afin qu'il ne reste plus aucun solide dissous (ELT=100%), afin de déterminer l'influence du peroxyde d'hydrogène à transformer les chromophores. En utilisant différents mélanges d'une eau de raffinage et d'eau fraîche, la pâte fut contaminée à divers degrés dans le but de simuler l'utilisation de différentes quantités d'eau fraîche en usine, de l'ordre de 50 à 5m³ par tonne métrique de pâte sèche.

La figure 4.9 représente le gain de blancheur en fonction de la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté et consommé. On remarque un effet important de l'augmentation des solides dissous sur le blanchiment au peroxyde d'hydrogène, par la diminution de la quantité d'eau fraîche dans l'usine.

Par rapport à la réponse du blanchiment au peroxyde d'hydrogène (consommation d'eau fraîche de 50m³/TMS), un abaissement de blancheur de l'ordre de 3 à 5 points entre 1 et 3% de peroxyde d'hydrogène ajouté est observé par la diminution de la consommation d'eau fraîche. On constate qu'à 5% de peroxyde d'hydrogène, les deux pâtes les plus propres ne subissent pas de noircissement alcalin.

Le fait de réduire la quantité d'eau fraîche de 50 à $18\text{m}^3/\text{TMS}$, réduit le gain de blancheur de 1,5 à 3 points, impliquant alors nécessairement une augmentation des coûts en produits chimiques dans l'atteinte d'un niveau de blancheur. La figure 4.10 représente les coûts de blanchiment en fonction de la blancheur, elle démontre que seulement la réduction précédente de la quantité d'eau fraîche de 50 à $18\text{m}^3/\text{TMS}$, élève les coûts de l'ordre de 12\$CAN/TMS (10-30%) pour l'atteinte de blancheurs situées entre 73 et 77% ISO. Une consommation d'eau inférieure à $30\text{m}^3/\text{TMS}$ ne permet pas d'obtenir des blancheurs supérieures à 77% ISO.

Un paramètre important à surveiller lors du contrôle de la qualité du produit fini est la mesure de la coordonnée b^* (teinte jaune) des pâtes blanchies. La figure 4.11 représente l'effet de la réduction de la quantité d'eau fraîche sur la teinte jaune, en fonction de la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté. On constate que le seul fait de réduire la consommation d'eau de 50 à $18\text{m}^3/\text{TMS}$ réduit l'abaissement de la teinte jaune de 0,3 à 0,4 point.

La figure 4.12 représente la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté en fonction de la consommation d'eau fraîche et nous permet de constater que plus la quantité d'eau fraîche utilisée est faible, plus la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire à l'atteinte du gain de blancheur désirée sera importante, augmentant inévitablement les rejets toxiques aux effluents, allant donc à l'encontre de nouveau aux standards environnementaux.

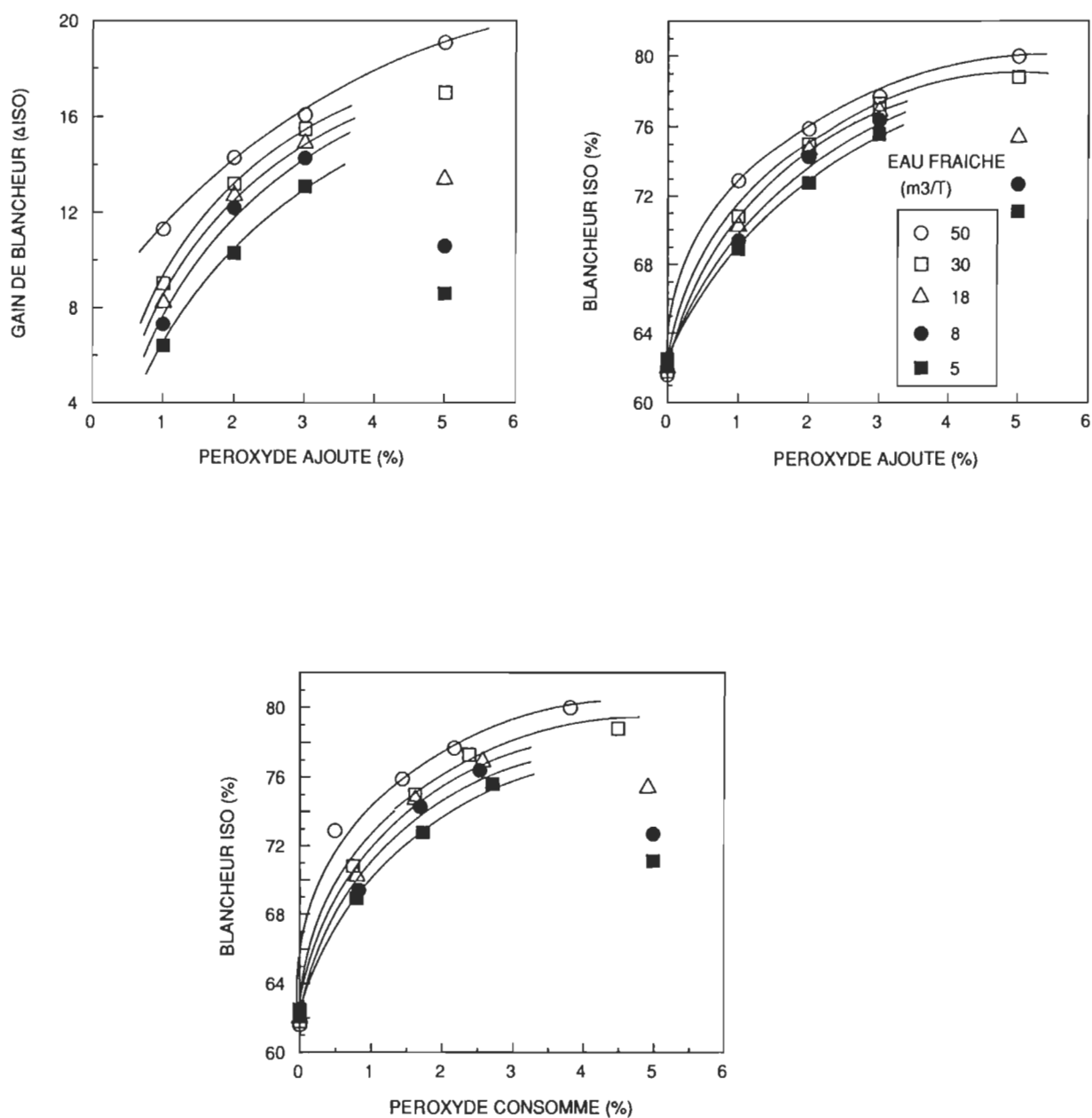


Figure 4.9 Effet de la réduction de la consommation d'eau fraîche sur la blancheur et le gain de blancheur, en fonction de la quantité de peroxyde ajouté et consommé

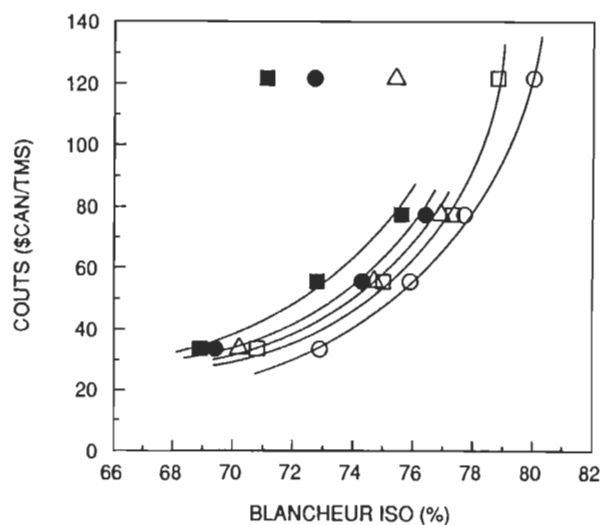


Figure 4.10 Effet de la réduction de la consommation d'eau fraîche sur les coûts de blanchiment en fonction de la blancheur

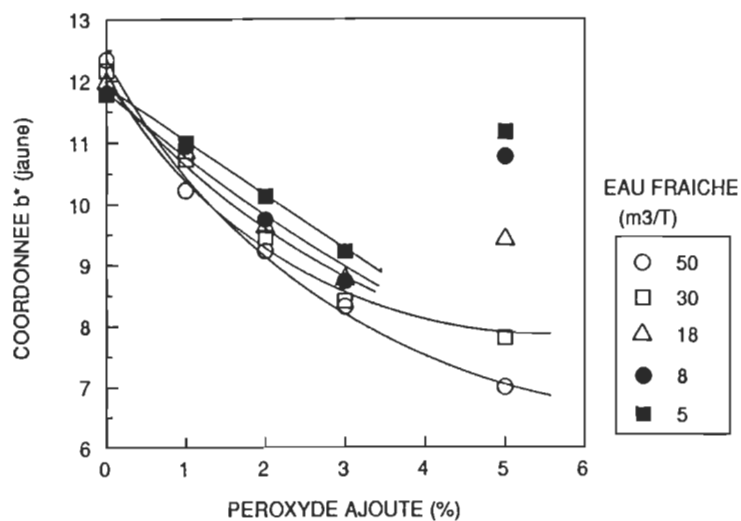


Figure 4.11 Effet de la réduction de la consommation d'eau fraîche sur la teinte jaune (b^*) en fonction de la quantité de peroxyde ajouté

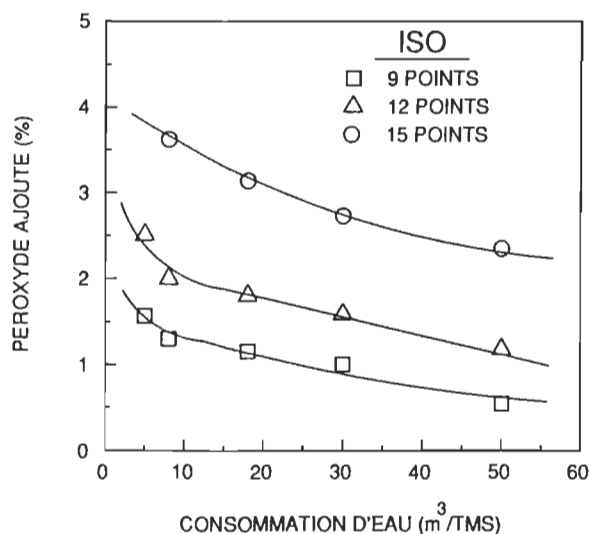


Figure 4.12 Effet de la réduction de la consommation d'eau sur la quantité de peroxyde nécessaire à l'atteinte du gain de blancheur cible

Il appert que lorsque les usines de l'Est du Canada devront réduire leur consommation par la fermeture partielle du circuit d'eau blanche, elles devront nécessairement améliorer leur efficacité de lavage des pâtes avant blanchiment dans le but de conserver les mêmes standards de qualité de leur produit (blancheur, SD et couleurs), les coûts de production (produits chimiques) et les rejets aux effluents (DCO, DBO et SD).

4.1.2. Effet de la consistance (Pâte PCTM de sapin/épinette)

Les séquences conventionnelles de blanchiment en 1 stade sont principalement exécutées à des consistances moyennes de 12% et 15%. Suite à la conception d'équipements permettant de manipuler la pâte à de hautes consistances (presse à vis, presse à double toile, mélangeur à haute consistance), tel que 20 et 30%, il devenait alors possible de réaliser un blanchiment à de telles consistances. Des travaux^(25,26,34,58,62,63,64) ont été réalisés dans le but de déterminer les différences entre les procédés de blanchiment à moyenne et à haute consistances. Les diagrammes d'écoulement de ces deux procédés de blanchiment sont représentés sur la figure 4.13. Les différences fondamentales entre les équipements à haute consistance comparativement à ceux à moyenne consistance sont principalement la présence d'un mélangeur à haute consistance du type raffineur horizontal, utilisé pour le mélange de la liqueur de blanchiment avec la pâte, d'une râcle rotative et d'un convoyeur en bas de la tour de blanchiment, ils permettent d'extraire la pâte de la tour.

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène à haute consistance a toujours permis d'obtenir de meilleures consommations de peroxyde d'hydrogène, donc de meilleurs gains de blancheur. On peut remarquer sur la figure 4.14 que le blanchiment à haute consistance permet des gains supérieurs de blancheur de l'ordre de 0.5 à 2 points ce qui n'est pas négligeable compte tenu du haut niveau de blancheur atteint. Il est important de noter que l'utilisation du peroxyde frais qui a été déterminé par la simulation (c.f. section 3.3), donne une meilleure idée de la quantité de peroxyde généralement utilisée en usine, tenant compte des solides dissous et des matières extractibles

qui consomment le peroxyde d'hydrogène.

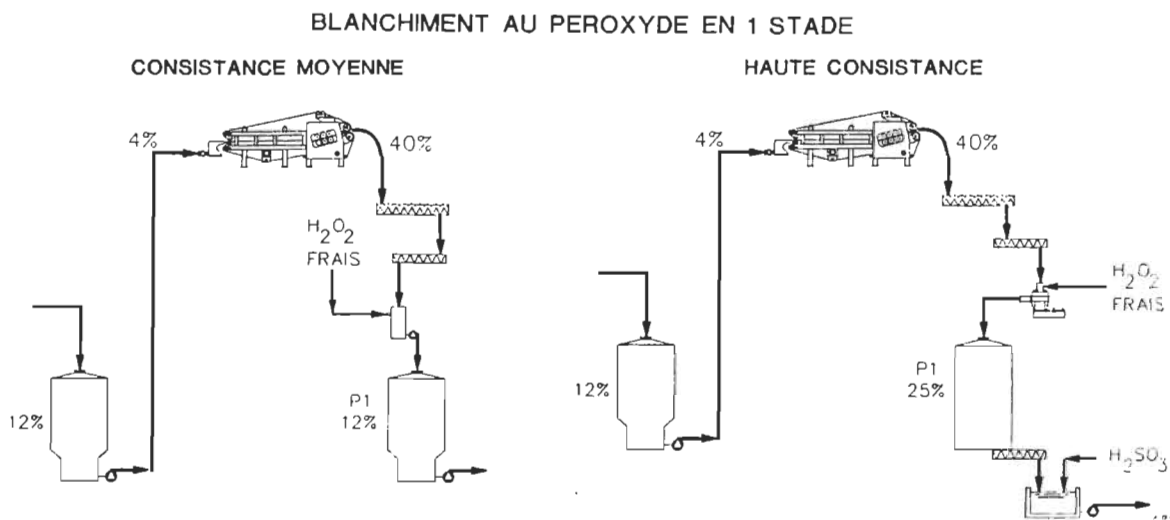


Figure 4.13 Diagramme d'écoulement pour les procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade à moyenne et à haute consistance

Selon la relation empirique de Moldénus⁽²⁸⁾, reliant le coefficient d'absorption (lequel est inversement proportionnel à l'augmentation de blancheur) à la concentration de peroxyde d'hydrogène (mol/l, g/l), plus la concentration en peroxyde d'hydrogène est élevée, plus le gain de blancheur est important.

$$-dC_k/dt = K[H_2O_2]_{TOT}^a * [HO^-]^b C_k^n$$

$$\text{où } [H_2O_2] = [H_2O_2] + [HOO^-]$$

C_k = Coefficient de diffusion

K, a, b, n = Constantes

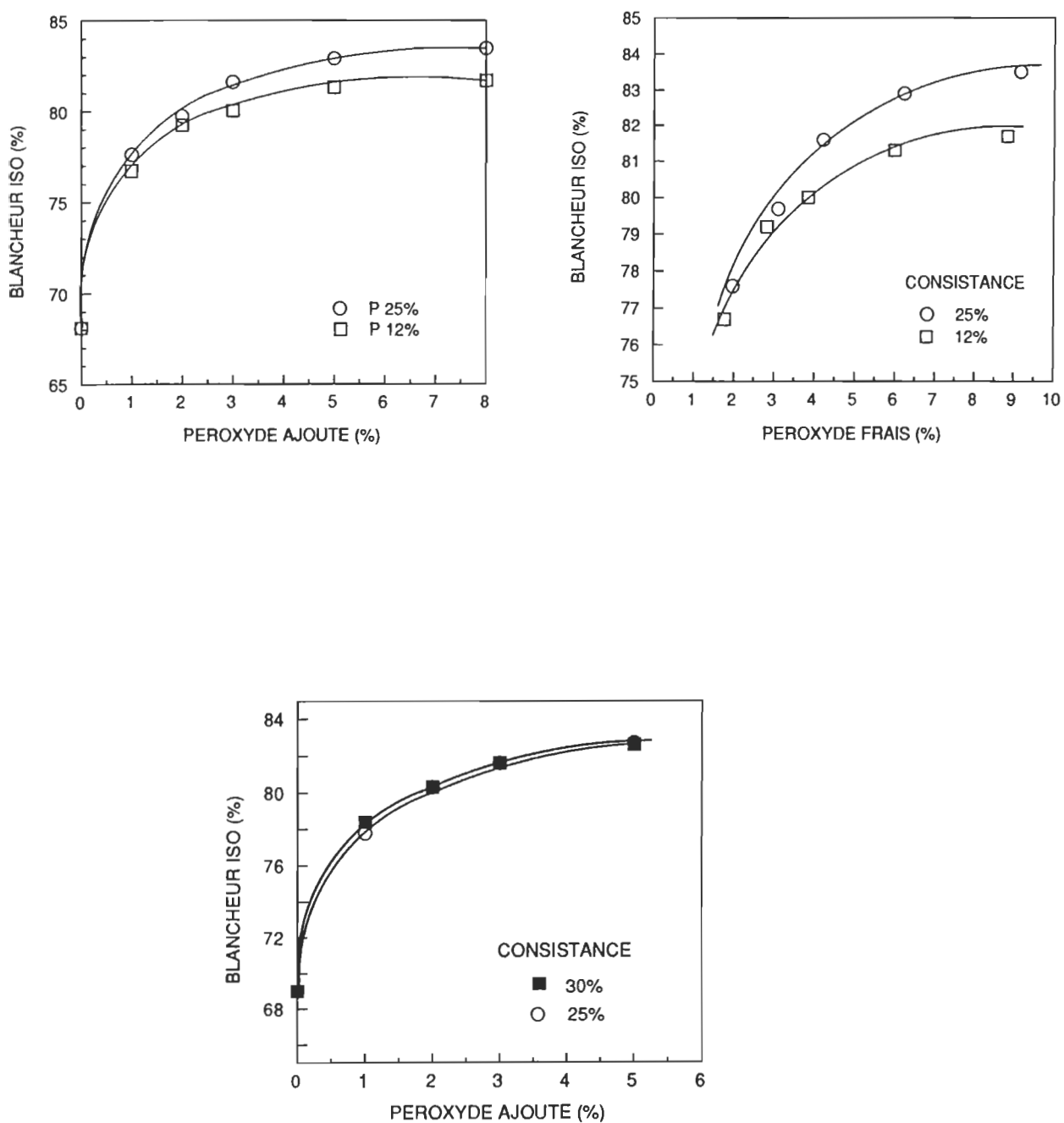


Figure 4.14 Effet de la consistance de blanchiment sur la blancheur

Suite à ces résultats, on doit s'attendre que plus la consistance est élevée, moins il y a d'eau dans la pâte, le gain de blancheur sera donc plus important. En pratique on est limité par l'équipement de mélange, lequel au-dessus d'une consistance limite, ne peut pas fonctionner sans affecter l'efficacité de mélange.

La figure 4.14 représente la blancheur en fonction de la consistance, laquelle permet de constater qu'il y a très peu avantage à blanchir à 30% par rapport à 25%. On obtient sensiblement les mêmes blancheurs dans les deux cas, ce qui nous indique l'obtention du plateau optimum selon l'équipement utilisé.

La figure 4.15 représente la luminosité (L^*) en fonction de la charge de peroxyde d'hydrogène et nous permet de constater que le fait de blanchir la pâte provoque une augmentation de luminosité (L^*) de 3,5 à 4,5% et que le blanchiment à une consistance de 25% contribue à augmenter cette valeur de 0,3 à 0,8% par rapport à 12%.

Les pâtes blanchies à haute consistance nous montrent une teinte jaune plus faible de 0,25 à 1 point par rapport à une consistance de 12%.

La figure 4.16 nous montre les coûts de blanchiment en fonction de la blancheur. On constate que la séquence à haute consistance réduit les coûts de blanchiment. Une économie de l'ordre de 10 à 40\$/tonne est remarquée, pour une blancheur cible située entre 79 et 81%.

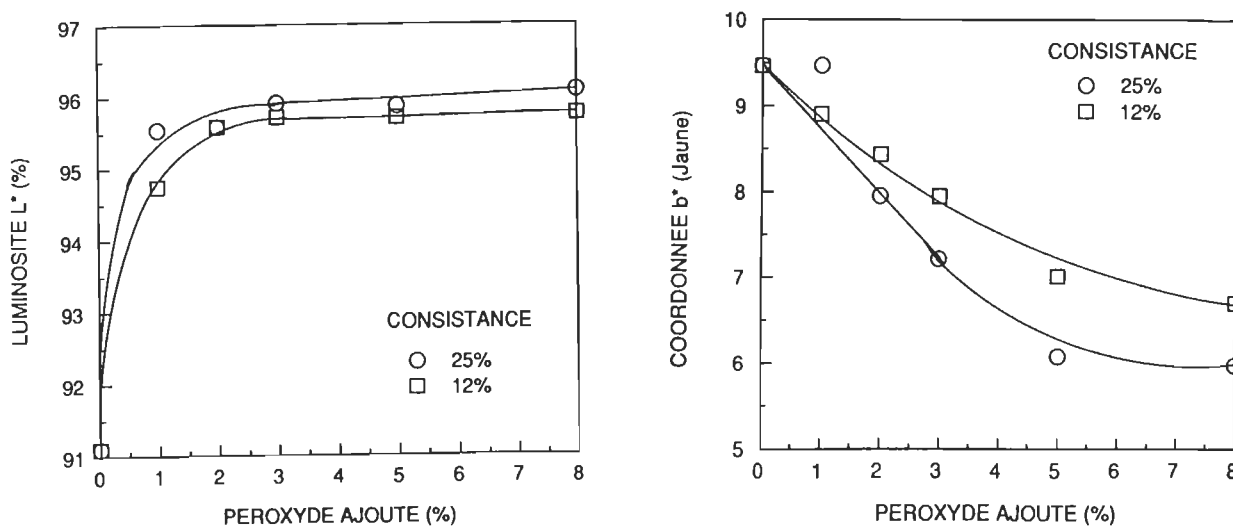


Figure 4.15 Relation entre la luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*), en fonction de la quantité de peroxyde ajouté, pour différentes consistances de blanchiment

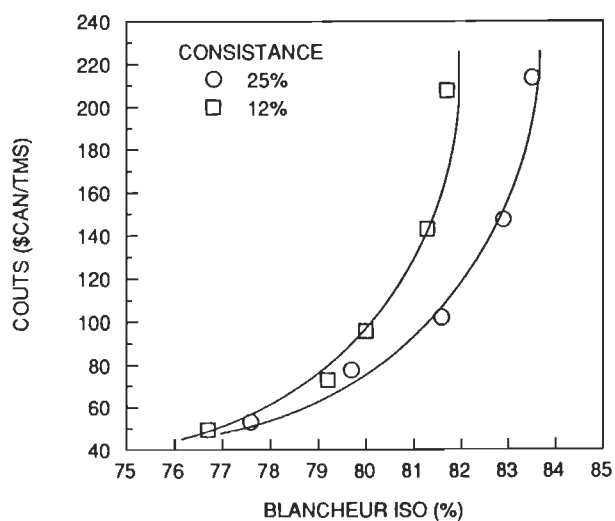


Figure 4.16 Relation entre les coûts de blanchiment et la blancheur, pour différentes consistances de blanchiment

Dans le but de compléter cette partie de notre étude, où la séquence à 25% consistance est la meilleure, on se doit de regarder la qualité du produit fini. Grâce à la simulation, on a pu déterminer la quantité de matières extractibles et de solides dissous totaux véhiculés par la pâte et les produits chimiques, lesquels agissent sur la qualité du produit fini. Le tableau 4.5 représente les résultats pour les deux séquences considérées, où on peut remarquer que les deux séquences possèdent les mêmes concentrations en matières extractibles et en solides dissous totaux.

Procédé	Lavage post-blanchiment	Matières extractibles (%)	Solides dissous totaux (%)
MC (12%)	non	0,09	6,68
HC (25%)	non	0,10	6,72

Tableau 4.5 Qualité du produit fini pour les procédés de blanchiment au peroxyde en un stade sans presse de lavage post-blanchiment

En résumé pour cette section traitant de la consistance de blanchiment, le blanchiment à haute consistance permet d'obtenir une plus haute blancheur finale, une plus haute luminosité et une plus faible teinte jaune que le blanchiment à moyenne consistance. Le blanchiment à 30% de consistance comparativement à 25% ne permet pas d'améliorer le gain de blancheur, la limitation de l'efficacité de mélange de la liqueur de blanchiment avec la pâte explique ce résultat.

4.1.3. Effet du pH et de l'agent neutralisant (Pâte PCTM de sapin/épinette de l'Est du Canada et PTM d'épinette de Norvège)

A la fin d'un blanchiment au peroxyde d'hydrogène, il est nécessaire d'abaisser le pH de façon à éviter le plus possible la réversion de

blancheur qui se produit en milieu basique. Cependant, la tendance étant de plus en plus de produire des pâtes neutres et même alcalines, nous avons abaissé le pH de la pâte à 7 dans le but de rencontrer ces nouvelles exigences. La neutralisation conventionnelle s'effectue à pH 5,5.

La neutralisation de la liqueur résiduelle à pH 5,5 et 7 s'est effectuée avec le métabisulfite de sodium, dans le but de simuler l'addition de SO_2 en usine. Ce qui nous a permis de déterminer à quel pH la pâte atteint le plus haut gain de blancheur. La neutralisation à pH 5,5 donne des gains de blancheur supérieurs de l'ordre de 0 à 1,4 points (figure 4.17), en plus de s'assurer de détruire tout le peroxyde d'hydrogène résiduel (tableau 4.6). Lors de la neutralisation à pH 7, on a remarqué la présence de peroxyde d'hydrogène résiduel dans la pâte pour certains échantillons.

Volume Thiosulfate (ml)	Peroxyde ajouté (%)				
	1	2	3	4	5
pH 5,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH 7,0	0,00	0,62	0,45	0,00	0,00

Tableau 4.6 Effet du pH de neutralisation sur l'efficacité à détruire le peroxyde, avec le métabisulfite de sodium

On peut constater que sur la figure 4.18, la neutralisation à pH 5,5 permet d'atteindre une valeur de luminosité supérieure de 0,2 à 0,7 point par rapport à pH 7. Aucun effet sur la teinte jaune n'a pu être constaté.

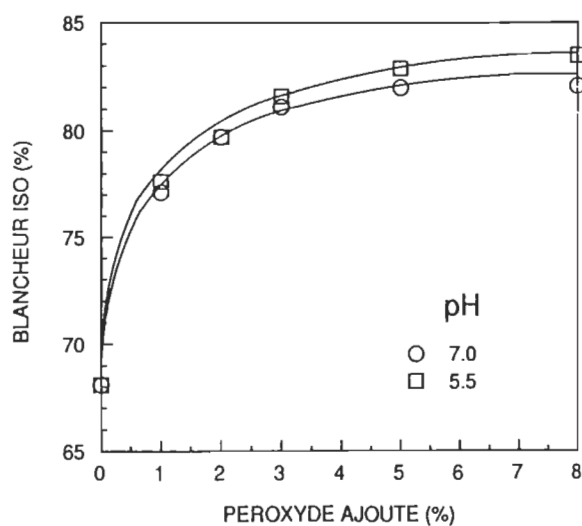


Figure 4.17 Effet du pH de neutralisation sur la blancheur, pour une pâte PCIM de sapin/épinette de l'Est du Canada

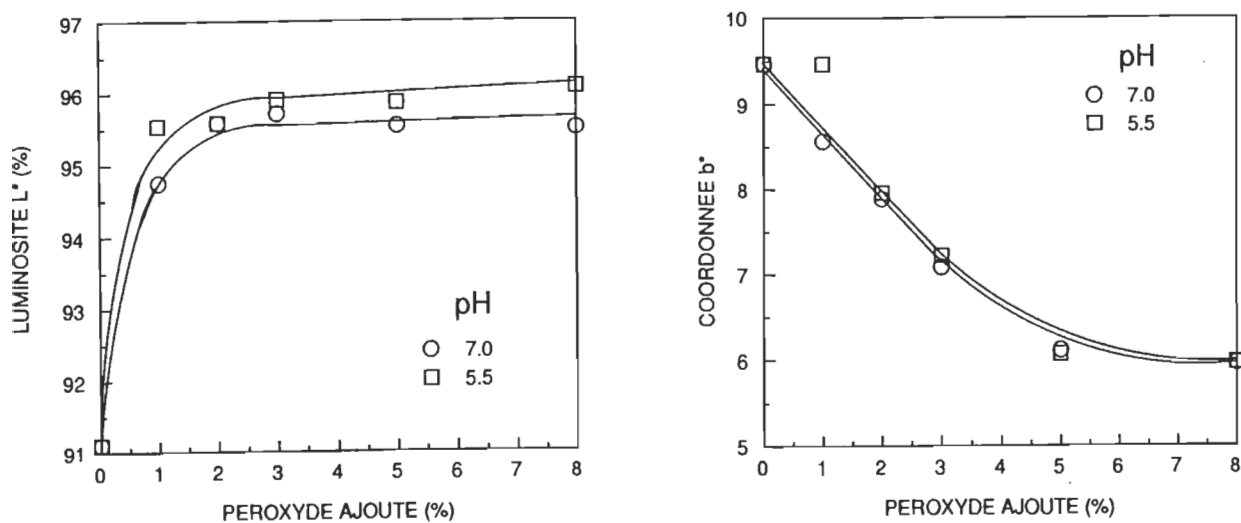
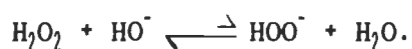


Figure 4.18 Relation entre la luminosité (L*) et la teinte jaune (b*) en fonction de la quantité de peroxyde ajouté, pour différents pH de neutralisation (pâte PCIM de l'Est du Canada)

Ces résultats nous permettent d'émettre les hypothèses suivantes:

A pH 7, l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{HOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ est possiblement toujours existant. On remarque que lors de la fabrication des feuilles, le pH a tendance à remonter, donc libère des ions HO^- qui causent une réversion de blancheur lors du séchage.

A pH 5,5, l'équilibre précédent est déplacé vers la gauche où par l'ajout de SO_2 , on neutralise les ions HO^- en plus de décomposer complètement le peroxyde d'hydrogène (tableau 4.6). L'équilibre n'est pas favorisé:



A pH 7, une meilleure agitation, en plus d'un temps de rétention et d'un contrôle de pH plus important permettraient d'obtenir de meilleurs résultats.

Les conditions de blanchiment des pâtes, pour la suite de nos travaux, sont présentées dans le tableau 4.7. Les pâtes blanchies ont été neutralisées avec de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et du métabisulfite de sodium, à des pH de 5,5 et 7.

Gains de blancheur

La figure 4.19 nous montre les gains de blancheur obtenus aux différents pH et avec des agents neutralisants, sur une pâte d'épinette de Norvège blanchie avec 3% de peroxyde d'hydrogène. On remarque que le meilleur résultat fut obtenu par la neutralisation à pH 5,5 avec du métabisulfite de sodium, permettant un gain de blancheur de 12,4 points.

CONDITIONS EXPERIMENTALES	
Silicate/peroxyde	0,83
Sel d'Epsom (%)	0,05
DTPA (%)	0,40
NaOH/peroxyde	1,11
Peroxyde (%)	3,00
A.T./peroxyde	1,20
Consistance (%)	25
Température (°C)	60
Temps de rétention (hr)	2

Tableau 4.7 Conditions de blanchiment pour l'étude des pH et agents neutralisants, pâtes PTM de sapin/épinette de l'Est du Canada et d'épinette de Norvège

La neutralisation avec l'acide sulfurique au même pH, produit un gain de blancheur de 11,6 points et est supérieure aux neutralisations à pH 7. La neutralisation la moins efficace fut obtenue avec le métabisulfite de sodium à pH 7, un gain de blancheur de seulement 11,1 points a été atteint. Avec ces conditions, cette neutralisation a été la plus difficile à contrôler, le pH ayant tendance à monter et à descendre constamment durant l'agitation. La neutralisation à pH 7 avec le métabisulfite de sodium n'est pas favorable pour l'obtention d'un procédé efficace, le pH cible étant difficile à obtenir.

Dans le but de vérifier ces résultats, des travaux ont été réalisés sur une pâte thermomécanique de sapin/épinette de l'Est du Canada. La figure 4.20 représente la blancheur obtenue en fonction des divers agents de neutralisation et des pH. On constate que c'est le métabisulfite de sodium qui permet les plus hauts gains de blancheur.

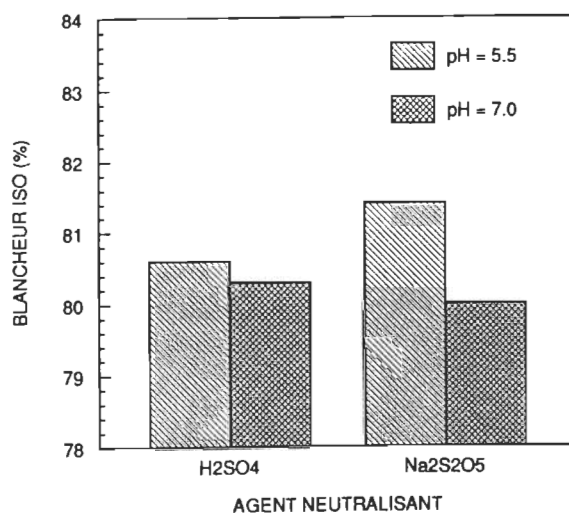


Figure 4.19 Effet du pH de neutralisation et de l'agent neutralisant sur la blancheur (pâte PTM d'épinette de Norvège)

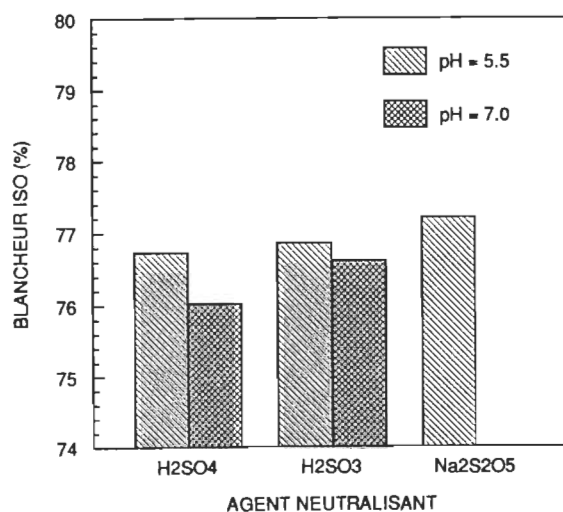


Figure 4.20 Effet du pH de neutralisation et de l'agent neutralisant sur la blancheur (pâte PTM de l'Est du Canada)

Cependant l'utilisation de l'acide sulfureux permet l'obtention d'une blancheur légèrement supérieure (+0,2) à l'acide sulfurique pour un pH de 5,5, et de plus de 0,6 point pour un pH de 7.

Temps de rétention et d'agitation suite à la neutralisation

Dans le but de définir un temps de rétention et d'agitation optimal pendant et après la neutralisation, on a réalisé une étude sur le temps d'agitation à la neutralisation, pour une durée variant entre 0 et 40 minutes.

Un temps de contact peu important entre l'agent neutralisant et la pâte, en plus du phénomène de diffusion relativement lent des ions au travers des fibres, empêche d'obtenir une bonne neutralisation, ce qui provoque alors un faible gain de blancheur ou une perte de cette dernière.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.21, ils permettent de constater que le temps d'agitation n'a pas d'effet sur la blancheur. Cependant, cet effet peut être masqué par l'agitation nécessaire lors de l'ajustement de pH par l'ajout de l'agent neutralisant. Le temps d'agitation utilisé pour notre étude est suffisamment long pour diffuser les ions au travers de la pâte et ainsi les neutraliser.

pH à la désintégration

Pour essayer de comprendre pourquoi il est difficile de contrôler le pH avec le métabisulfite de sodium à pH 7, on a mesuré le pH de neutralisation, après le temps d'agitation et après désintégration (5 min.), ce dernier étant la mesure certainement la plus précise avec une consistance de la pâte

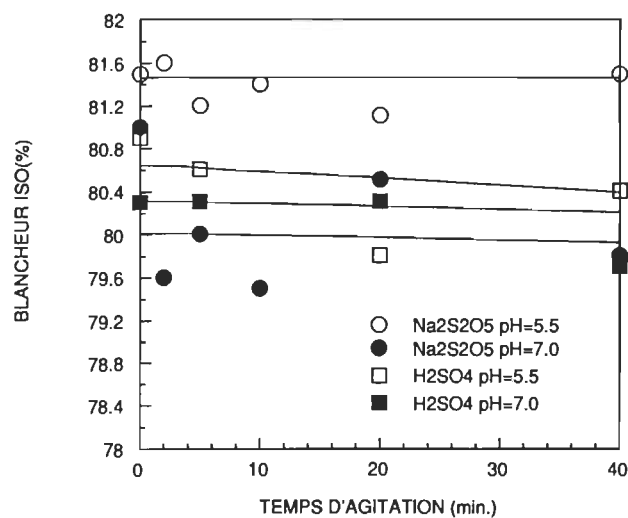


Figure 4.21 Relation entre la blancheur et le temps d'agitation de la neutralisation pour différents pH et agents neutralisants (pâte PTM d'épinette de Norvège)

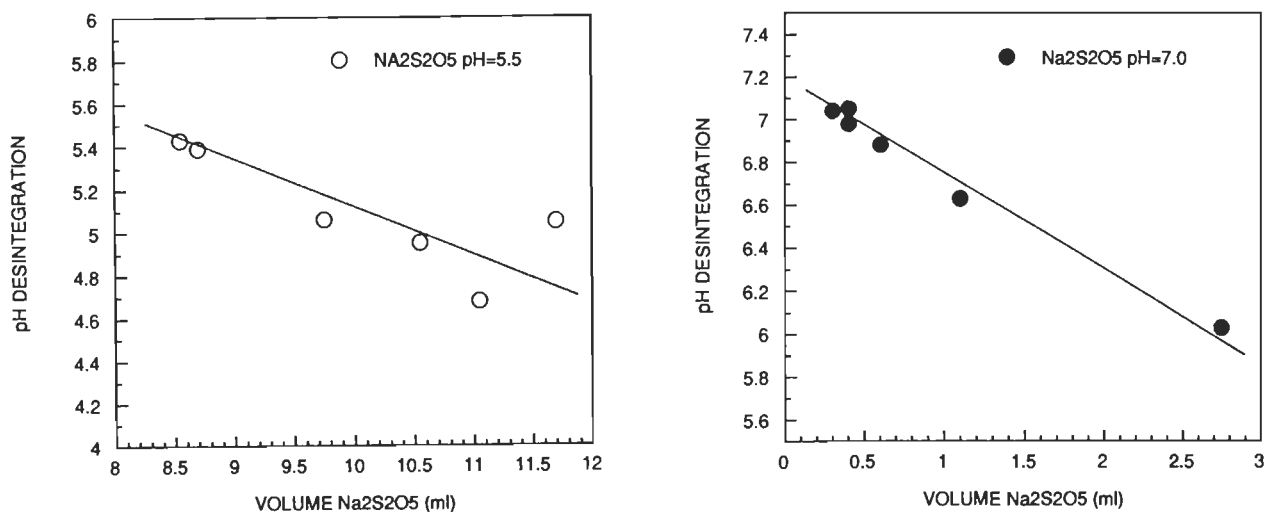


Figure 4.22 Relation entre le pH à la désintégration et le volume de métabisulfite de sodium ajouté pour obtenir les différents pH (pâte PTM d'épinette de Norvège)

aussi faible que 0,35%. La figure 4.22 représente le pH de désintégration de la pâte en fonction du volume de métabisulfite de sodium ajouté, elle permet de constater une corrélation linéaire entre les deux, ce qu'il n'était pas possible d'obtenir avec les autres mesures de pH.

La figure 4.23 représente la blancheur en fonction du volume de métabisulfite de sodium ajouté, et permet d'obtenir une corrélation entre ces deux facteurs. Pour un pH de 5,5, le volume de métabisulfite de sodium n'influe pas sur la blancheur, par contre à un pH de 7, on constate la difficulté de contrôle pour l'obtention de ce pH et de son effet sur la blancheur.

Réversion de blancheur

Un traitement thermique (105°C, 1h) a été réalisé sur les pâtes blanchies et neutralisées, dans le but de mesurer la perte de blancheur associée à ce traitement. La figure 4.24 (à gauche) représente les différents essais effectués sur la pâte PTM d'épinette de Norvège. Elle nous permet de constater que les pâtes neutralisées avec le métabisulfite de sodium possèdent une plus faible réversion de blancheur que celles neutralisées à l'acide sulfurique.

Pour la pâte de l'Est du Canada (figure 4.24, à droite), on remarque qu'il y a peu ou pas de différence au niveau de la blancheur, peu importe le pH ou l'agent neutralisant choisi. A noter cependant les blancheurs finales plus faibles pour cette pâte (76-77,5% ISO) comparativement à la pâte de Norvège (80-81,5% ISO).

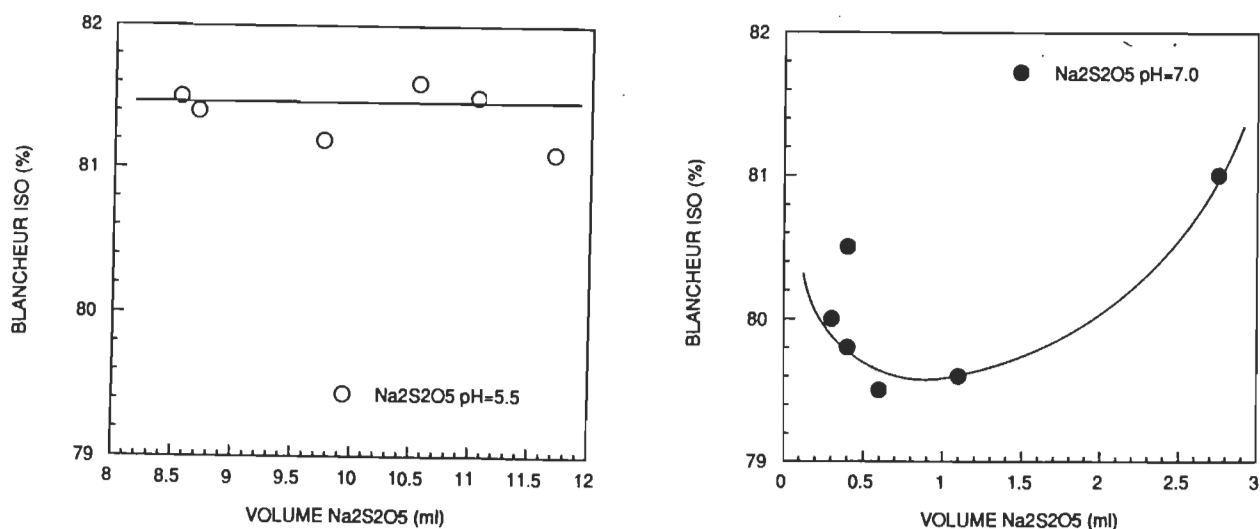


Figure 4.23 Relation entre la blancheur et le volume de métabisulfite de sodium ajouté pour obtenir les différents pH (pâte PTM d'épinette de Norvège)

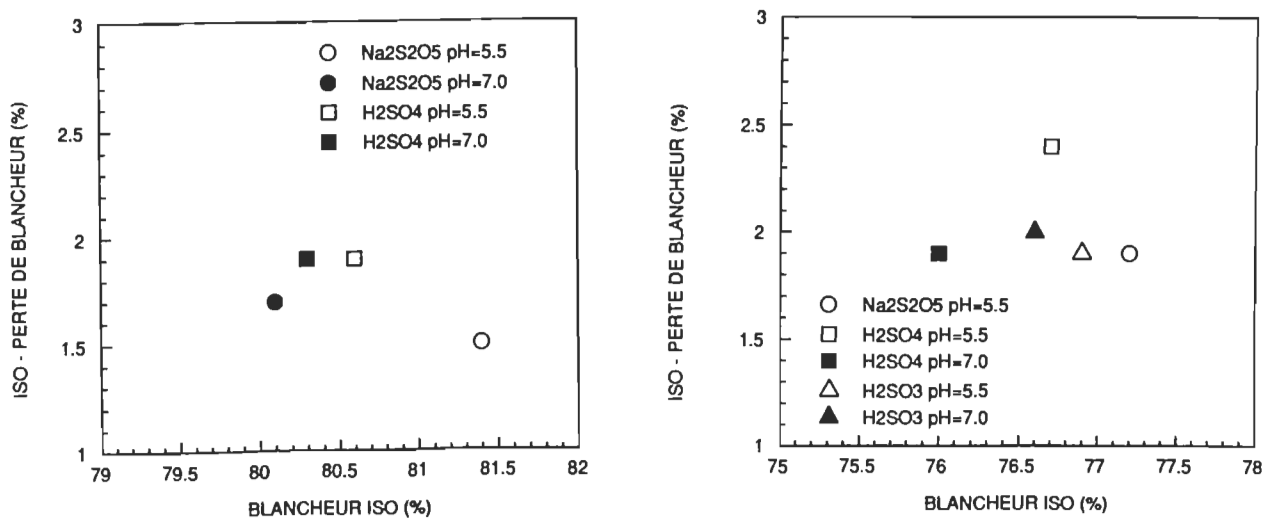


Figure 4.24 Effet de la réversion thermique de blancheur sur les pâtes blanchies et neutralisées à différents pH et agents neutralisants (pâte PTM d'épinette de Norvège, à gauche, et pâte PTM de l'Est du Canada, à droite)

Une hypothèse envisagée pour expliquer ce phénomène est que le métabisulfite de sodium et l'acide sulfureux avec leur ajout d'ions HSO_3^- dans la pâte lors de la neutralisation, provoquent la réalisation in-situ d'un stade de réduction R, lequel comme l'hydrosulfite de sodium de la séquence PY, viendrait stabiliser la blancheur à la réversion, pour seulement de hautes blancheurs (section 4.2.4.). L'effet est seulement observé dans le cas de la pâte possédant les plus hautes blancheurs.

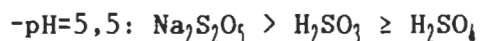
Chimie de la neutralisation

Le tableau 4.8 représente les quantités ajoutées des différents agents neutralisants pour l'obtention des pH.

(10g sec)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 400g/l pH=5,5 pH=7,0		H_2SO_3 76,9g/l pH=5,5 pH=7,0		H_2SO_4 53,3g/l pH=5,5 pH=7,0	
Pâte TMP Norvège	8,6ml 3,44g	0,3ml 0,12g	----	----	2,15ml 0,113g	1,15ml 0,060g
Pâte TMP Est du Canada	----	----	2,55ml 0,196g	0,75ml 0,058g	2,95ml 0,154g	1,45ml 0,075g

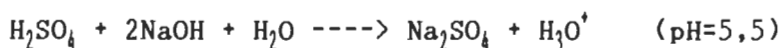
Tableau 4.8 Quantités d'agents neutralisants ajoutés pour obtenir le pH requis

On remarque que la quantité de métabisulfite de sodium ajoutée, pour atteindre les pH comparativement aux autres agents neutralisants, est importante. Pour expliquer l'obtention de niveaux de blancheur différents selon l'agent neutralisant et le pH utilisés, il faut se rapporter à la chimie des réactions de neutralisation, l'ordre décroissant des gains de blancheurs étant le suivant:



1) Neutralisation avec l'acide sulfurique:

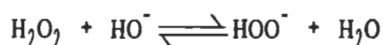
Cet agent abaisse seulement le pH de la pâte par la neutralisation des ions HO^- (NaOH) jusqu'à pH 7,0, et un excès d'acide permet d'atteindre le pH de 5,5.



(excès)

Le peroxyde d'hydrogène demeure intact dans la pâte jusqu'à sa décomposition et/ou son évaporation.

Le niveau de blancheur plus faible de la neutralisation à pH 7, s'explique par la présence de l'équilibre suivant:



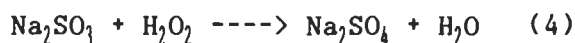
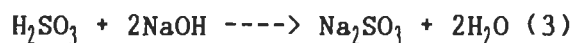
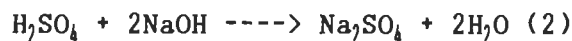
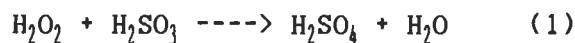
Il est toujours présent à pH 7, étant donné qu'il n'y a pas d'excès d'acide, l'anion HO^- peut toujours être libérée, faisant alors remonter le pH. C'est en fait ce qui a été constaté à la désintégration. En absence de tampon, le pH a tendance à varier considérablement pendant l'ajustement de pH.

A pH de 5,5, il y a libération du peroxyde d'hydrogène et de la base, laquelle sera neutralisée immédiatement par l'acide en excès.

2) L'acide sulfureux: (Solution ≈6% de SO_2 dans l'eau)

C'est un agent acide relativement fort, permettant à la fois d'abaisser le pH et de décomposer le peroxyde d'hydrogène. Les réactions impliquées lors de la neutralisation de la pâte sont à la fois de décomposition du peroxyde d'hydrogène (1), de neutralisation de la base (2), ou inversement (3) et

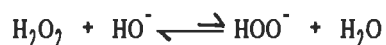
(4).



En milieu acide, on ajoute un excès de H_2SO_3 , lequel peut alors capter les ions Na^+ du milieu réactionnel pour ainsi former le bisulfite de sodium, un agent réducteur de blanchiment:



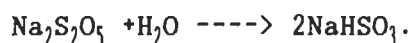
La neutralisation de la pâte avec l'acide sulfureux à pH 5,5, conduira à la formation de bisulfite de sodium, lequel permet ainsi d'améliorer le gain de blancheur. Les résultats similaires associés à la neutralisation à pH 7 indiquent que cet agent neutralisant permet de stabiliser l'équilibre suivant:



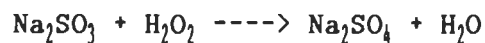
Il agit à la fois sur le peroxyde d'hydrogène et la base, évitant ainsi le retour à des pH basiques.

3) Métabisulfite de sodium:

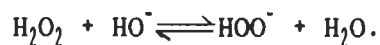
C'est sans doute l'agent le moins connu et le plus compliqué au niveau de son processus de neutralisation. C'est un acide faible lorsque dissous dans l'eau, il forme une solution de bisulfite de sodium à un pH=4,2:



En milieu alcalin, le bisulfite deviendra sulfite provoquant ainsi la décomposition du peroxyde d'hydrogène:



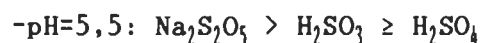
Dû à sa faible force acide, il parvient difficilement à déplacer l'équilibre:



Ce qui explique la difficulté d'ajuster le pH à 7. Seulement l'acide faible NaHSO_3 permet d'abaisser le pH, ce qui explique également notre difficulté d'abaisser le pH en bas de 6-6,5, et de l'utilisation d'une très grande quantité de métabisulfite de sodium pour atteindre 5,5. A ce niveau, peu de réactions favorisent la formation d'acides plus forts, le pH est alors seulement abaissé par l'ajout direct de bisulfite de sodium, lequel peut réduire et/ou sulfoner les pâtes blanchies.

La différence de blancheur importante avec ce produit, entre un pH de 5,5 et de 7, provient de la présence du bisulfite en très grande quantité à pH 5,5, lequel effectue une réduction, ce qui n'est pas le cas à pH 7, où l'équilibre précédent est toujours existant et cause une réversion de blancheur.

En résumé, le métabisulfite de sodium est l'agent permettant l'obtention des plus hauts niveaux de blancheur, pour une neutralisation à un pH de 5,5. Les ordres décroissants des blancheurs obtenues, pour les différents agents neutralisants et pH étudiés, sont les suivants:



Le temps d'agitation, suite à la neutralisation, n'a pas d'effet sur le gain de blancheur. L'effet peut être cependant masqué par un temps relativement important lors de l'ajustement du pH avec l'agent neutralisant. La neutralisation à pH 5,5 permet l'obtention des meilleurs gains de blancheurs, peu importe l'agent neutralisant utilisé. La neutralisation à pH 7 ne donne pas de bons résultats à cause de la difficulté à contrôler les différents paramètres de la neutralisation.

La neutralisation à pH 5,5, par rapport à pH 7, demande moins de produits chimiques de blanchiment mais exige plus de neutralisant pour atteindre une blancheur donnée. L'avantage réside seulement au gain de blancheur qu'il est possible d'obtenir.

4.1.4. Optimisation du niveau d'alcalinité d'une liqueur de blanchiment au peroxyde d'hydrogène (Pâte chimico-mécanique de tremble)

Pour compléter notre optimisation, nous avons déterminé la quantité de NaOH optimale, laquelle permet, selon certains auteurs^(25-27,29,62), l'obtention de meilleures blancheurs et l'amélioration des propriétés mécaniques des pâtes, sans causer ou minimisant la perte de rendement par la dissolution des hémicelluloses et de la lignine. L'alcalinité totale des liqueurs de blanchiment, correspond à la quantité de NaOH plus une contribution de 11,5% de la part de la solution de silicate de sodium 41°bé (section 2.2.3.).

Trois optimisations de l'alcalinité totale furent réalisées sur des charges de peroxyde d'hydrogène de 2, 4 et 8%.

4.1.4.1. Optimisation de la charge de silicate:

Le taux d'alcalinité des liqueurs (exprimé en % de pâte sèche) pour une charge de peroxyde d'hydrogène de 4% et des quantités de silicate de 4.2 et 7% a été varié, dans le but d'étudier à la fois l'effet de l'augmentation de l'alcalinité et du silicate.

La figure 4.25 représente la blancheur en fonction de l'alcalinité totale des liqueurs. On peut constater très nettement l'effet bénéfique de l'augmentation de la quantité de NaOH sur la blancheur, laquelle permet d'améliorer le gain de blancheur de plus de 2,5 points par rapport à la méthode conventionnelle de blanchiment à pH 11.

L'ajout d'une plus grande quantité de silicate, soit 7% au lieu de 4,2% permet des gains supplémentaires de blancheur de l'ordre de 0,5 points pour une alcalinité supérieure à 3%. L'utilisation d'une charge de 7% permet également de diminuer la quantité de NaOH pour atteindre une blancheur optimale de 85%. Cependant, à un taux d'alcalinité inférieur à 3%, l'utilisation d'une charge de 7% retarde le blanchiment⁽¹⁴⁾. Selon les conditions utilisées, le silicate fournit une grande partie de l'alcalinité, sa viscosité rend les ions HO^- moins mobiles pour la formation de l'ion actif de blanchiment, HOO^- .

La figure 4.26 représente la blancheur en fonction du peroxyde d'hydrogène consommé, on remarque que l'augmentation de la charge de silicate ne permet pas de réduire la consommation de peroxyde d'hydrogène pour atteindre une blancheur donnée.

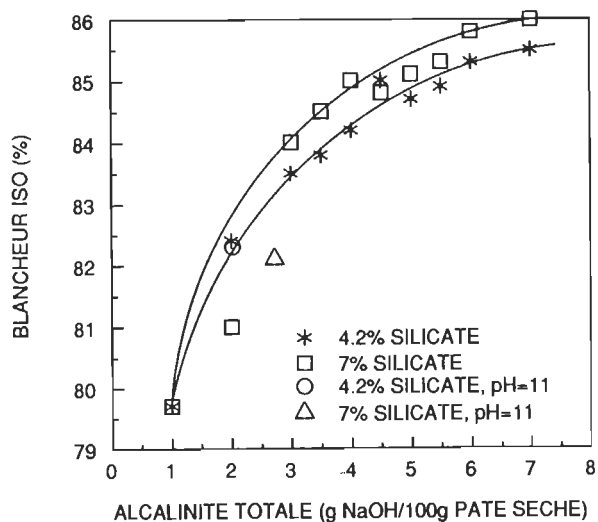


Figure 4.25 Relation entre la blancheur finale et l'alcalinité totale des liqueurs de blanchiment, pour des charges de silicate de 4,2 et 7%, et une charge de peroxyde de 4%

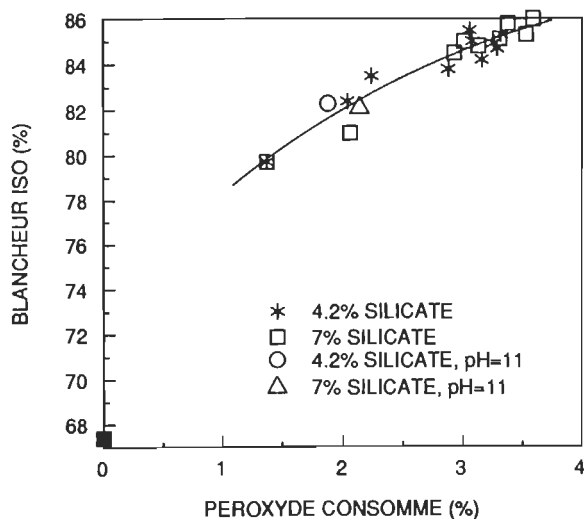


Figure 4.26 Relation entre la blancheur finale et la consommation de peroxyde, pour des charges de silicate de 4,2 et 7%, et une charge de peroxyde de 4%

La figure 4.27 représente la luminosité (L^*) en fonction de l'alcalinité totale, on constate que peu importe la charge de silicate utilisée, les mêmes valeurs de luminosité ont été obtenues, avec une variation inférieure à 0,5%. Pour la teinte jaune (coordonnée b^*) on obtient sensiblement les mêmes valeurs.

Pour la suite de l'optimisation de l'alcalinité, on utilise une charge de silicate de 7%, laquelle permet d'augmenter la blancheur en plus de ne produire aucun effet sur la luminosité et la teinte jaune des pâtes blanchies.

4.1.4.2. Optimisation de l'alcalinité totale:

Dans cette section, nous évaluons différents taux d'alcalinité totale, variant entre 1 et 12%, pour 2, 4 et 8% de peroxyde d'hydrogène ajouté.

La figure 4.28 représente la blancheur en fonction de l'alcalinité totale, on constate que peu importe la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté, l'augmentation de l'alcalinité totale provoque les mêmes courbes d'élévation de blancheur. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par Dupont⁽⁵⁰⁾, pour un mélange de 75% de tremble et 25% de résineux.

D'autre part, on peut remarquer que le fait d'augmenter la charge de NaOH sur la pâte améliore considérablement la blancheur de 1,5 à 2,5 points par rapport à la méthode conventionnelle de blanchiment.

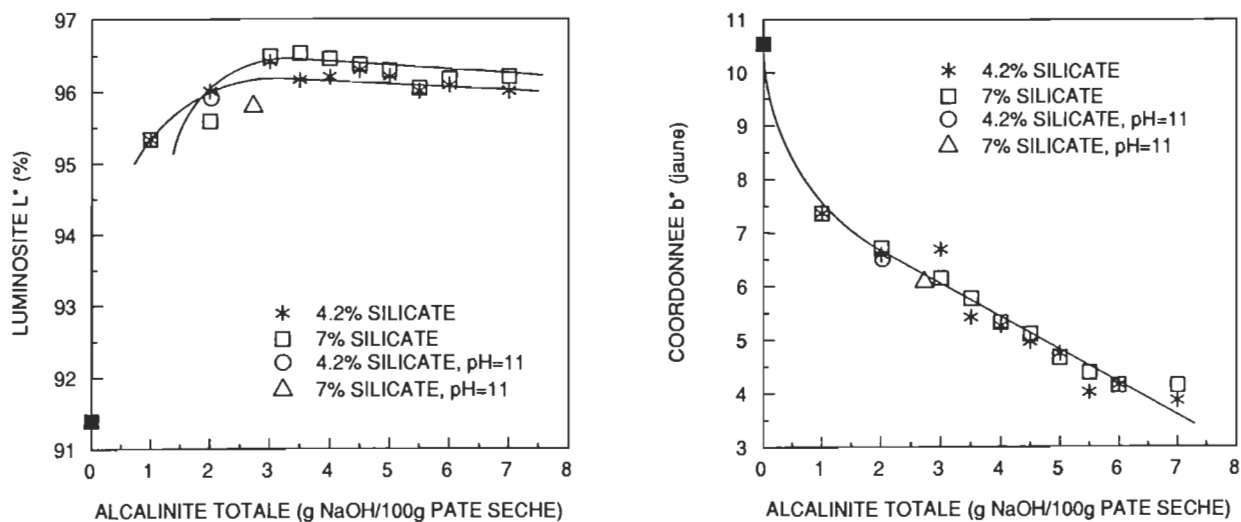


Figure 4.27 Relation entre la luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*) en fonction de l'alcalinité totale, pour des charges de silicate de 4,2 et 7%, et une charge de peroxyde de 4%

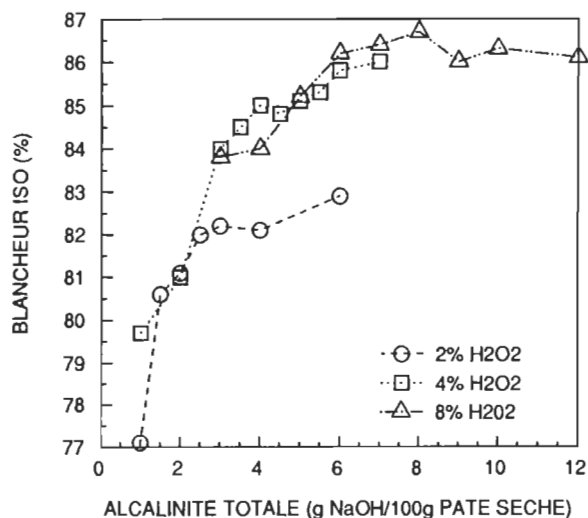


Figure 4.28 Effet de l'alcalinité totale des liqueurs de blanchiment sur la blancheur, pour des charges de peroxyde de 2, 4 et 8%

L'augmentation de l'alcalinité totale provoque une diminution de la quantité de peroxyde d'hydrogène résiduel, laquelle est reliée au gain de blancheur. La figure 4.29 représente la quantité de peroxyde d'hydrogène résiduel en fonction de l'alcalinité totale pour 2, 4 et 8% de peroxyde d'hydrogène ajouté. On constate que plus la charge de peroxyde d'hydrogène est importante, l'influence de l'alcalinité totale sur la consommation de peroxyde d'hydrogène augmente, et que cet effet est de plus en plus important pour de faibles charges de peroxyde d'hydrogène.

La figure 4.30 représente la luminosité (L^*) en fonction de l'alcalinité totale, on constate que dans la plupart des cas, l'élévation de la quantité de NaOH favorise une amélioration de la luminosité. Pour le cas des charges en peroxyde d'hydrogène de 2 et 4%, la luminosité augmente d'environ 0,5 point, tandis que pour 8% de peroxyde d'hydrogène ajouté la luminosité à l'alcalinité optimale subit une baisse de 0,25 point. Le second bénéfice important de l'optimisation de l'alcalinité fut dans la réduction substantielle de la teinte jaune des pâtes blanchies. La figure 4.30 représente la coordonnée b^* en fonction de l'alcalinité totale pour différentes charges de peroxyde d'hydrogène, on remarque une diminution de la teinte jaune de 1 point à 2,5 points pour des charge de peroxyde d'hydrogène de 2,4 et 8% respectivement, par rapport au blanchiment à pH 11.

La figure 4.31 représente la blancheur en fonction du pH initial, on constate que la courbe de blancheur versus pH initial donne la même courbe que blancheur vs alcalinité totale (figure 4.28).

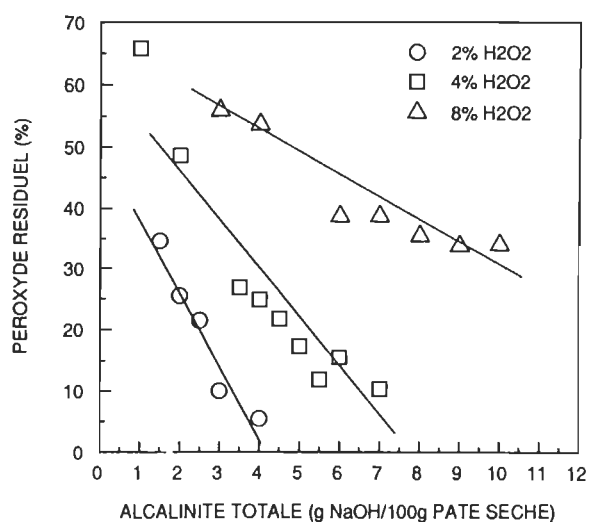


Figure 4.29 Relation entre la quantité de peroxyde résiduel et l'alcalinité totale, pour des charges de peroxyde de 2, 4 et 8%

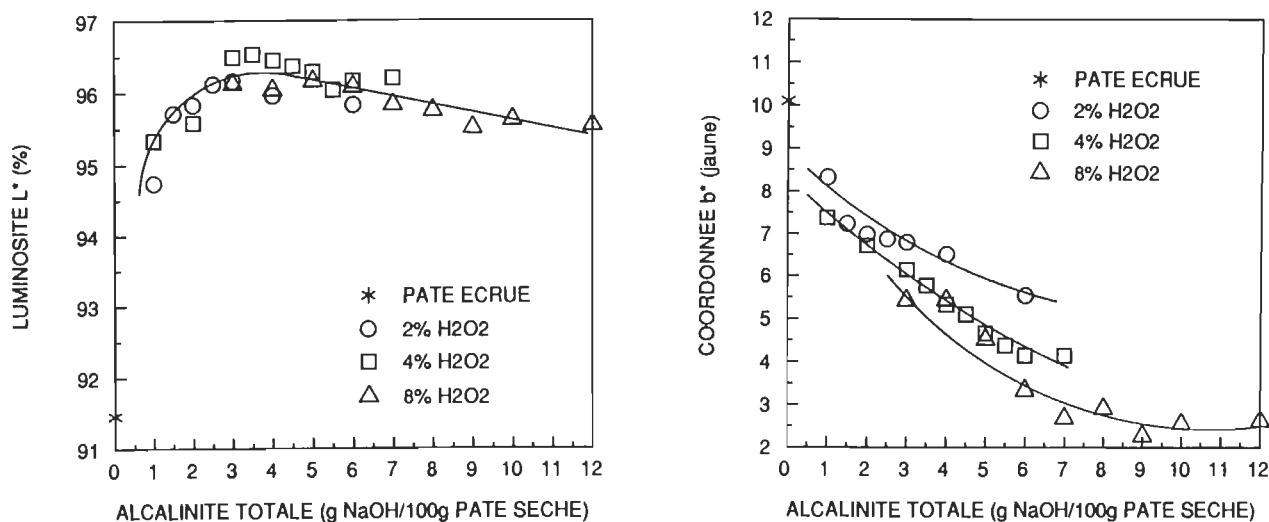


Figure 4.30 Relation entre la luminosité (L*) et la teinte jaune (b*) en fonction de l'alcalinité totale, pour des charges de peroxyde de 2, 4 et 8%

Il existe une relation entre le pH initial de la pâte et l'alcalinité totale appliquée. La figure 4.32 illustre les relations entre l'alcalinité totale appliquée sur la pâte en fonction du pH initial de la pâte, pour différentes quantités de peroxyde d'hydrogène ajouté. On remarque que pour une alcalinité totale donnée, le pH diminue avec l'augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté, ce qui est normal compte tenu que l'augmentation du peroxyde d'hydrogène accroît la présence de l'ion perhydroxyle HOO^- . Pour l'obtention d'une blancheur optimale, le pH initial de la pâte doit donc se situer entre 10,8-12,1 pour des charges de peroxyde d'hydrogène entre 2 et 8%.

La figure 4.32 représente également la relation entre l'alcalinité totale optimale et la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté. Pour de faibles charges de peroxyde d'hydrogène, le ratio de l'alcalinité totale au peroxyde d'hydrogène est plus important qu'à de hautes charges de peroxyde d'hydrogène.

Le tableau 4.9 montre les résultats obtenus ainsi que ceux inter et extrapolés.

<u>Ratio A.T./H₂O₂</u>	<u>%H₂O₂ ajouté</u>	<u>%A.T.</u>
1,5	1	1,5
1,5	2	3,0
1,2	3	3,6
1,1	4	4,5
1,0	8	8,0

Tableau 4.9 Résultats d'alcalinité totale optimale en fonction du peroxyde d'hydrogène ajouté

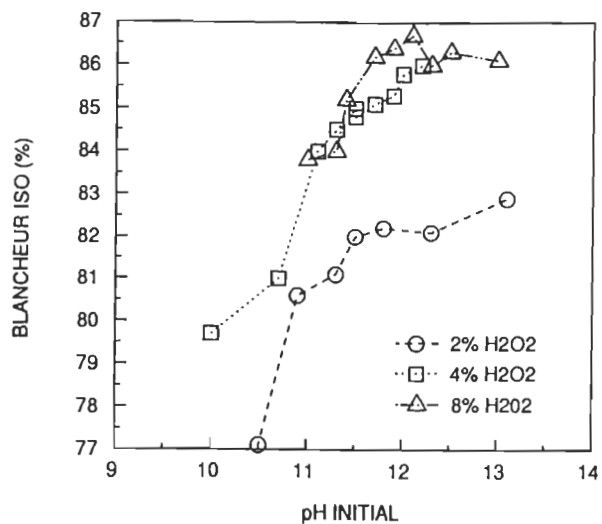


Figure 4.31 Relation entre la blancheur et le pH initial des liqueurs de blanchiment, pour des charges de peroxyde de 2, 4 et 8%

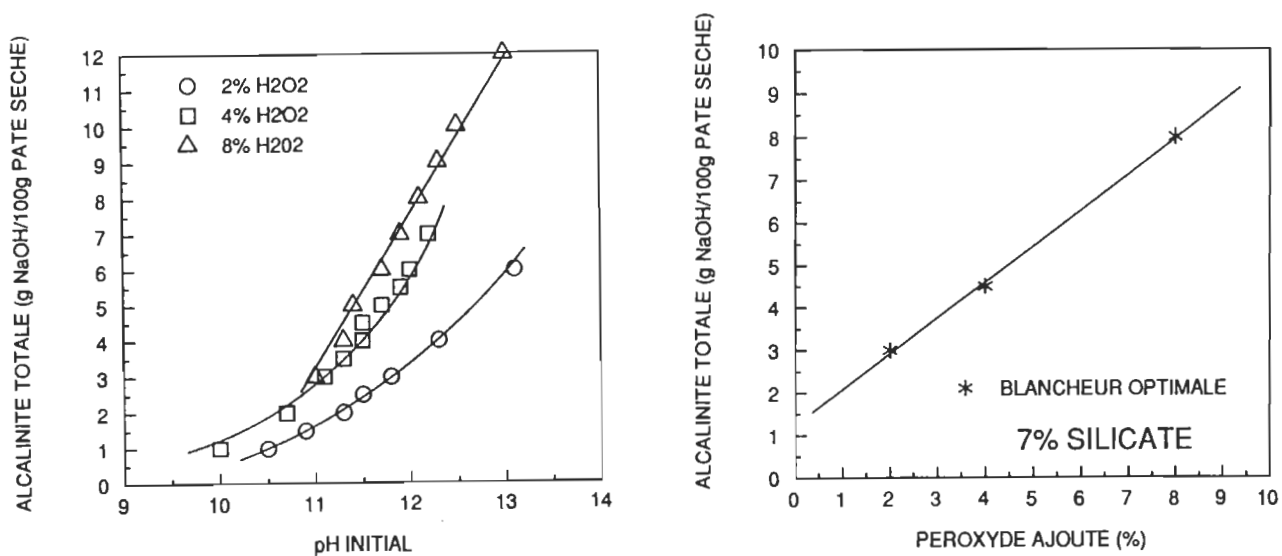


Figure 4.32 Relation entre l'alcalinité totale des liqueurs de blanchiment, le pH initial et la charge de peroxyde

Un dernier point méritant une attention particulière, suite à l'utilisation d'une quantité de NaOH plus importante, il s'agit du rendement où un milieu trop alcalin cause la dissolution des hémicelluloses et de la lignine ce qui entraîne une augmentation de la charge de l'effluent.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.33 et démontrent que l'augmentation de l'alcalinité totale conduit à une diminution du rendement. Des pertes de rendement de l'ordre de 1 et 4% ont été obtenues pour 2 et 8% de peroxyde d'hydrogène ajouté respectivement ce qui est normal compte tenu que l'alcalinité est fonction du rendement.

En résumé, l'optimisation de l'alcalinité totale a permis d'augmenter la blancheur de 2,5 points, d'augmenter la luminosité d'environ 1 point, d'abaisser la teinte jaune des pâtes jusqu'à plus de 2,5 points et ce, sans causer une diminution plus importante du rendement.

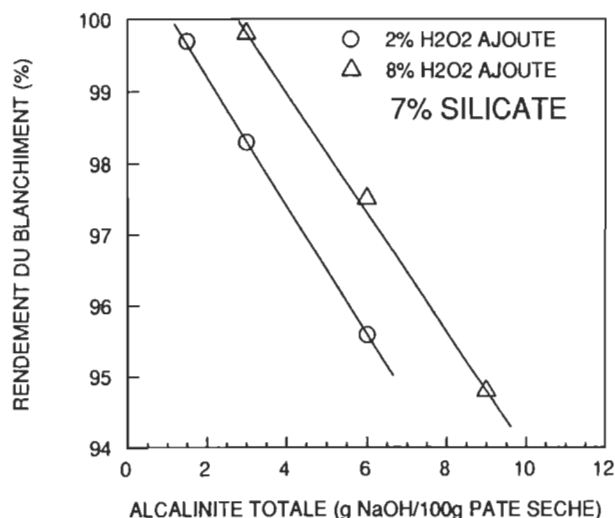


Figure 4.33 Relation entre le rendement du blanchiment en fonction de l'alcalinité totale des liqueurs de blanchiment

4.2. Comparaison de séquences de blanchiment de pâtes mécaniques et chimico-mécaniques (Pâte PCTM de sapin/épinette)

Dans cette section, on détermine la ou les meilleures séquences de blanchiment, tout en respectant les exigences du marché. Ces exigences, par exemple en ce qui a trait aux papiers impression et écriture, exigent un certain niveau de blancheur, de couleurs et de propreté et ce, aux plus faibles coûts possible. Les coûts des produits chimiques utilisés pour le blanchiment sont présentés au tableau 4.10. L'utilisation d'une pâte non-blanchie de haute qualité, de par sa blancheur et sa propreté élevées, est nécessaire pour déterminer les possibilités et les limites des différents procédés de blanchiment. La pâte utilisée pour cette section provient d'une usine de mise en pâte chimico-thermomécanique (PCTM) de l'Est du Canada qui fabrique des papiers spéciaux de haute qualité. Suite aux exigences élevées de blancheur et de propreté, pour la fabrication de ces papiers, l'usine possède un excellent contrôle sur son temps d'entreposage des copeaux et sur son système de tamisage et d'épuration de la pâte, cette dernière possède une blancheur initiale de 68,1% ISO.

<u>Produits chimiques</u>	<u>Coûts (\$CAN/kg)</u>
Peroxyde d'hydrogène	1,775
Silicate de sodium (41°bé)	0,192
Hydroxyde de sodium	0,388
DTPA (40%)	1,321
Sulfate de magnésium	0,375
Dioxyde de soufre	0,298
Hydrosulfite de sodium ⁽¹⁾	1,529
⁽¹⁾ Généré d'une solution Borol	

Tableau 4.10 Coûts unitaires des produits chimiques utilisés
(Source: Chemical Marketing Reporter, Juin 1990)

4.2.1. Effet d'un lavage post-blanchiment sur un stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène (GEMS)

4.2.1.1. Effet sur les solides dissous contenus dans la pâte

Dans le but d'augmenter l'efficacité du procédé de blanchiment en un stade, il est possible d'ajouter une presse à la sortie de la tour de blanchiment. Ainsi, la pâte est diluée à la sortie de la tour et pressée à très haute consistance. On réalise un meilleur lavage de la pâte, par la réduction des solides dissous organiques provenant des matières extractibles, et des substances inorganiques provenant principalement des produits chimiques de blanchiment.

Le diagramme d'écoulement d'un procédé de blanchiment à moyenne consistance (MC), est présenté à la figure 4.34. La presse de lavage post-blanchiment, en plus de réduire le contenu de la pâte blanchie en solides dissous, permet un recyclage du peroxyde d'hydrogène résiduel à la tour de blanchiment, contribuant ainsi à la réduction des coûts.

La figure 4.35 représente le diagramme d'écoulement pour le blanchiment à haute consistance (HC). La presse permet une réduction des solides dissous mais ne permet pas la recirculation du peroxyde d'hydrogène résiduel à la tour de blanchiment à haute consistance. Le peroxyde d'hydrogène résiduel est très dilué, et pour réaliser un blanchiment à haute consistance, la pâte ne peut absorber une grande quantité de liquide.

A l'aide du logiciel de simulation GEMS, une comparaison entre les divers procédés de blanchiment en 1 stade, avec ou sans lavage post-blanchiment a

été réalisée, les résultats sont présentés dans le tableau 4.11. On remarque qu'un lavage post-blanchiment permet une augmentation de la qualité du produit fini, par la réduction du contenu de la pâte en matières extractibles et en solides dissous totaux de l'ordre de 50 à 60%.

Procédé	Lavage post-blanchiment	Matières extractibles (%)	Solides dissous totaux (%)
MC (12%)	non	0,09	6,68
HC (25%)	non	0,10	6,72
MC (12%)	oui	0,03	2,45
HC (12%)	oui	0,05	3,56

Tableau 4.11 Qualité du produit fini pour les procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade, avec et sans presse de lavage post-blanchiment

Si on porte en graphique les coûts de blanchiment en fonction de la blancheur (figure 4.36), pour les différents procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade, on remarque que l'addition d'un lavage post-blanchiment ne contribue que très peu à la réduction des coûts de blanchiment. Cependant, ce lavage post-blanchiment permet tout de même une augmentation importante de la qualité du produit fini.

4.2.1.2. Effet sur la recirculation du peroxyde d'hydrogène résiduel

La figure 4.37 permet de comparer la quantité de peroxyde d'hydrogène qu'il est possible de recycler en fonction de la quantité de peroxyde frais, pour un blanchiment au peroxyde d'hydrogène en 1 stade à moyenne consistance.

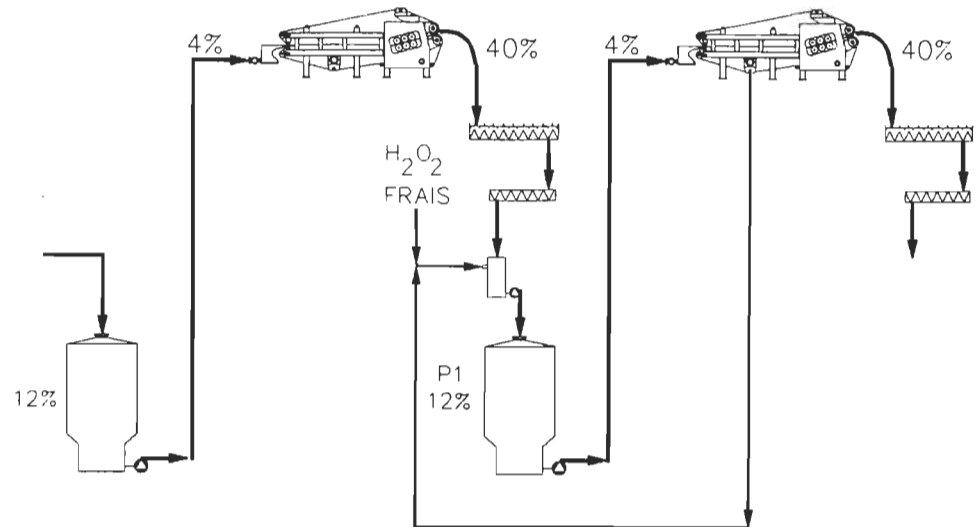


Figure 4.34 Diagramme d'écoulement du procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène à moyenne consistance (MC), avec presse de lavage post-blanchiment

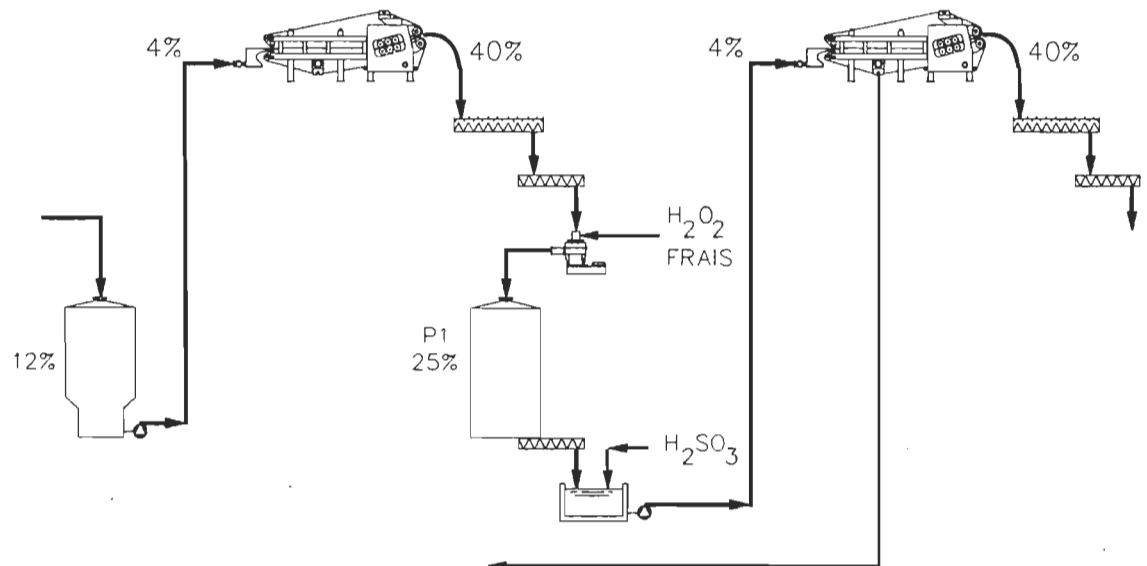


Figure 4.35 Diagramme d'écoulement du procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène à haute consistance (HC), avec presse de lavage post-blanchiment

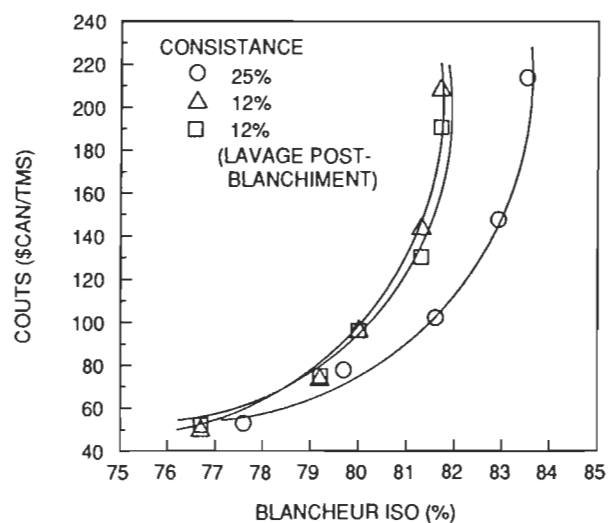


Figure 4.36 Effet du lavage post-blanchiment sur les coûts de blanchiment en fonction de la blancheur

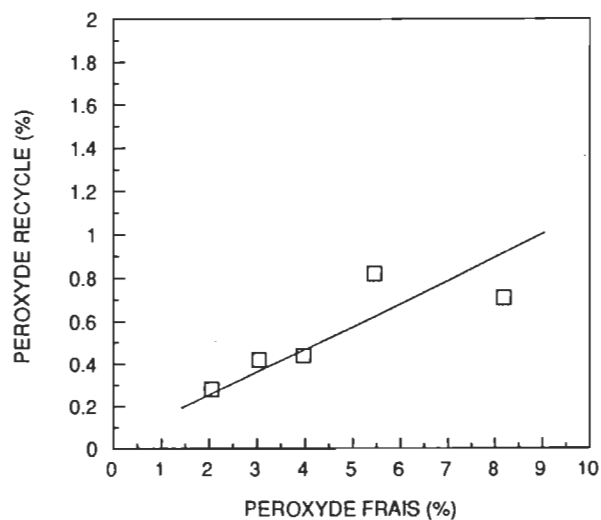


Figure 4.37 Relation entre la quantité de peroxyde recyclé et le peroxyde frais

Cette relation, obtenue par simulation, montre que la proportion de peroxyde d'hydrogène recyclé à l'alimentation de la tour de blanchiment est environ 10% du peroxyde frais au même point d'ajout. Le peroxyde d'hydrogène total ajouté correspond au peroxyde frais et au peroxyde recyclé.

4.2.2. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades (PP)

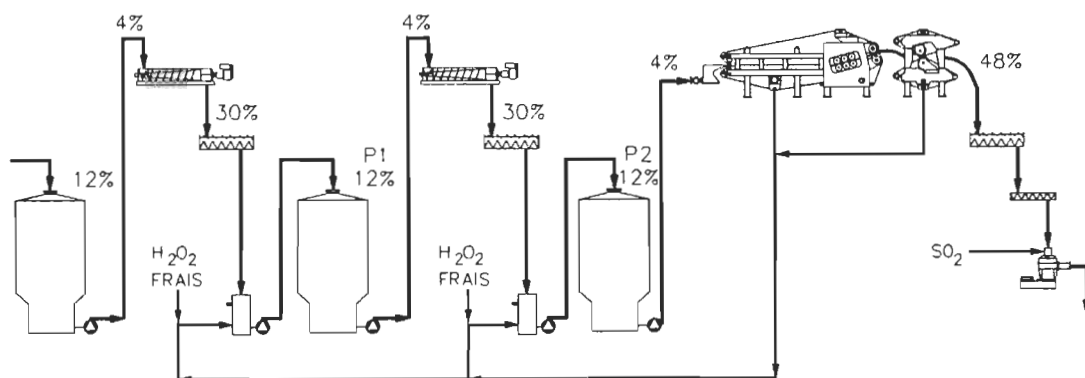
La figure 4.38 représente les diagrammes d'écoulement pour les procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en 2 stades, PP (MC-MC) et PP (MC-HC) respectivement. La différence fondamentale entre ces deux procédés, outre la consistance du second stade, est la recirculation du peroxyde d'hydrogène résiduel. Le peroxyde d'hydrogène résiduel peut être recyclé aux deux tours de blanchiment dans le cas du procédé à moyenne consistance, mais seulement à la première tour pour le procédé à haute consistance.

Les conditions opératoires utilisées dans la présente étude sont similaires au milieu industriel.

La figure 4.39 montre la blancheur en fonction de la quantité de peroxyde frais, on constate que le blanchiment au peroxyde d'hydrogène à moyenne et haute consistances, PP (MC-HC), permet d'obtenir de plus hautes blancheurs que le procédé à moyenne consistance dans les deux stades, PP (MC-MC).

Ces résultats démontrent que le blanchiment à haute consistance est plus efficace que celui à moyenne consistance, tel que déterminé précédemment (section 4.1.2).

CONSISTANCE MOYENNE



CONSISTANCE MOYENNE - HAUTE

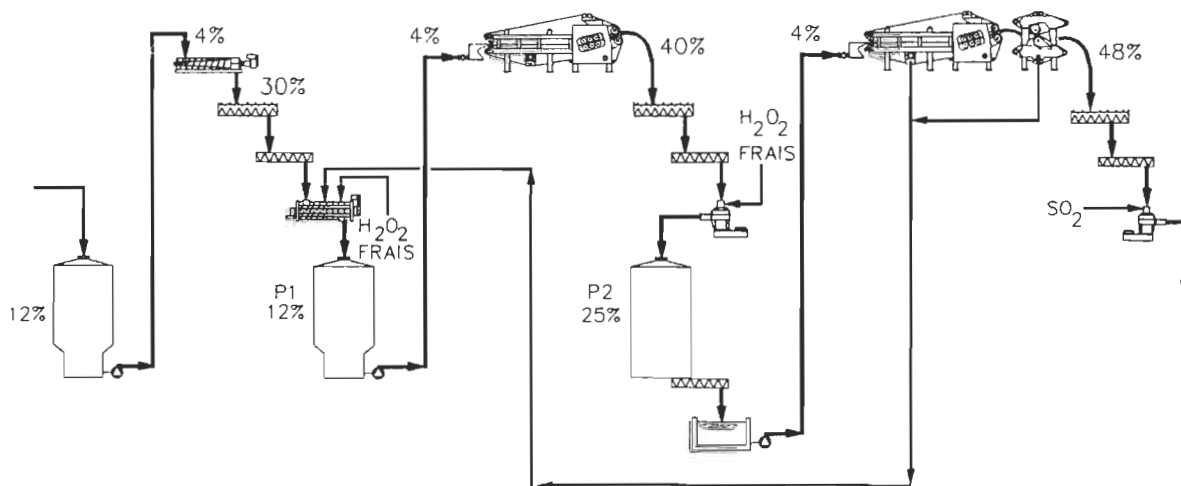


Figure 4.38 Diagrammes d'écoulement des procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades

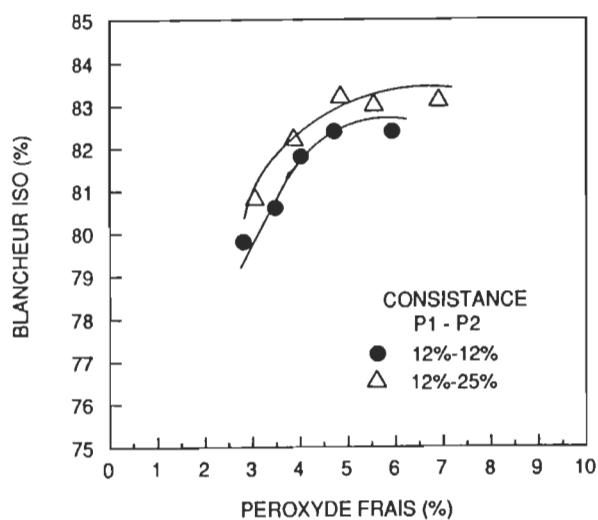


Figure 4.39 Effet de la consistance du second stade de blanchiment au peroxyde en deux stades

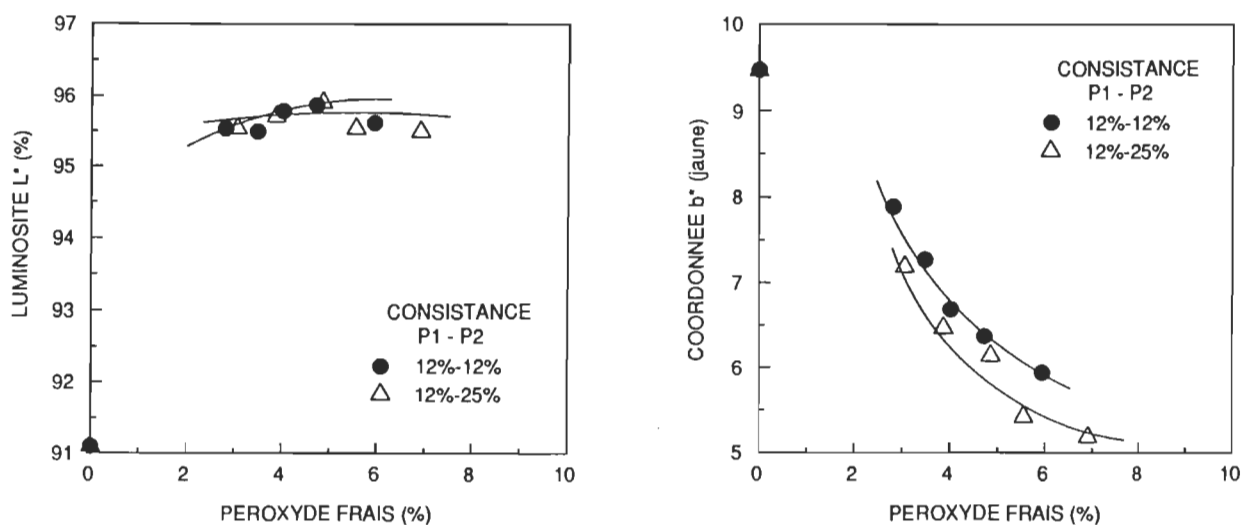


Figure 4.40 Relation entre la luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*) en fonction du peroxyde frais, pour les procédés de blanchiment au peroxyde en deux stades

L'avantage d'un procédé de blanchiment en deux stades avec un stade à haute consistance sur le procédé à moyennes consistances est légèrement plus faible que le blanchiment HC versus MC en un stade. Il conduit à des gains supplémentaires de blancheurs de l'ordre de 0,5 à 1 point par rapport à la séquence PP à moyennes consistances.

La luminosité (L^*) et la teinte jaune (b^*) des pâtes blanchies en fonction du peroxyde frais, sont présentées sur la figure 4.40. On remarque que le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades à consistances moyenne et haute permet l'obtention d'une pâte ayant une luminosité équivalente à des consistances moyennes. En ce qui concerne les teintes de jaunes, une diminution de l'ordre de 0,5 point par rapport aux pâtes blanchies avec la séquence PP (MC-MC) est obtenue.

La figure 4.41 représente les coûts de blanchiment (produits chimiques ajoutés) en fonction de la blancheur. On constate que le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en 2 stades aux consistances de 12 et 25%, permet d'économiser de 5 à 25\$/tonne pour le domaine de blancheur de 80 à 82.5%, par rapport au blanchiment à moyenne consistance.

La figure 4.42 représente le peroxyde d'hydrogène recyclé en fonction du peroxyde frais, elle permet de constater que pour un blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades à moyennes consistances, de 20 à 30% de la quantité de peroxyde frais est recyclé, tandis que pour la séquence impliquant la moyenne et la haute consistance, seulement de 15 à 20% peut être recyclé.

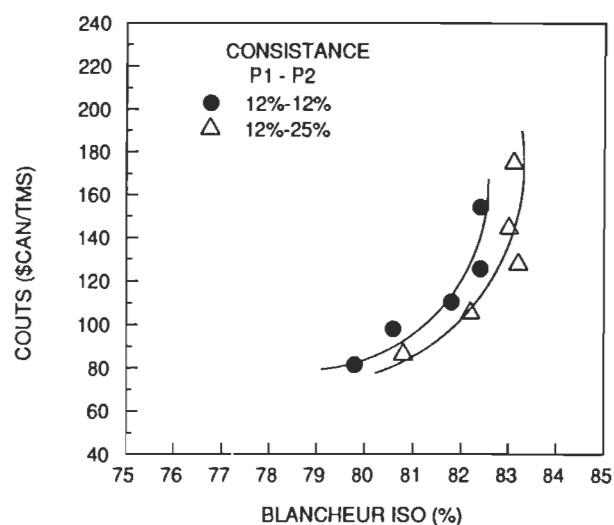


Figure 4.41 Relation entre les coûts de blanchiment et la blancheur finale, pour les procédés de blanchiment au peroxyde en deux stades

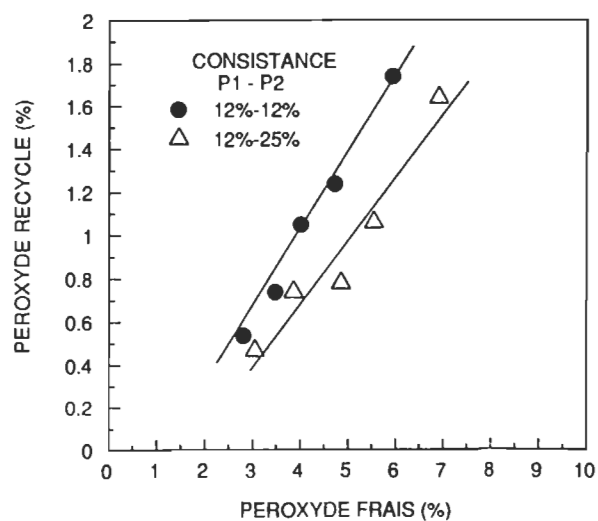


Figure 4.42 Relation entre la quantité de peroxyde recyclé et le peroxyde frais

Le peroxyde d'hydrogène résiduel peut être recyclé aux deux tours de blanchiment pour le procédé à moyenne consistance et non pas pour le procédé à moyenne et à haute consistances où il est possible seulement de le recycler à la première tour; le blanchiment à haute consistance ne peut accepter une grande quantité de liquide.

4.2.3. Blanchiment en deux stades (PY)

La réponse de la pâte à la séquence de blanchiment peroxyde-hydrosulfite a également été évaluée. Des résultats antérieurs^(1,52-54) ont permis de démontrer que la séquence PY permet d'obtenir les plus hautes blancheurs comparativement à des séquences de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un et deux stades. Le diagramme d'écoulement correspondant à cette séquence est montré à la figure 4.43.

La première section de ce procédé est caractérisée par les mêmes équipements que pour le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade à haute consistance. Par la suite, la pâte est neutralisée par une solution de dioxyde de soufre. La seconde section consiste à la réalisation d'un blanchiment à l'hydrosulfite à moyenne consistance, soit principalement une tour de blanchiment à courant ascendant et une pompe à moyenne consistance.

La réponse de la pâte à ce procédé de blanchiment (figure 4.44), on remarque que le blanchiment en 1 stade au peroxyde d'hydrogène à haute consistance et les ajouts subséquents d'hydrosulfite de sodium à des charges de 0,5, 1,0 et 1,5%, augmentent la blancheur et les gains supplémentaires de blancheurs sont de l'ordre de 1,5 à 3 points.

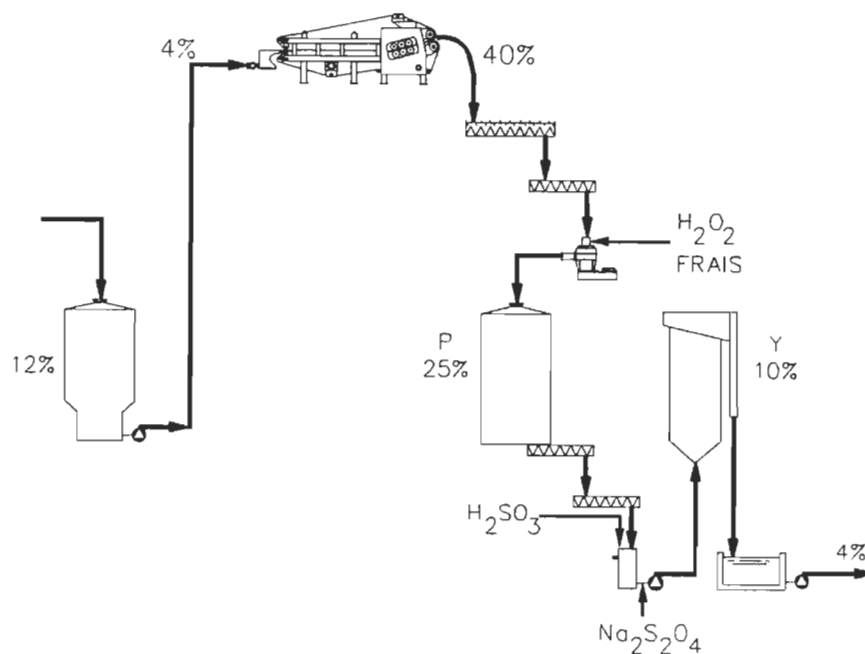


Figure 4.43 Diagramme d'écoulement du procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'hydrosulfite de sodium en deux stades

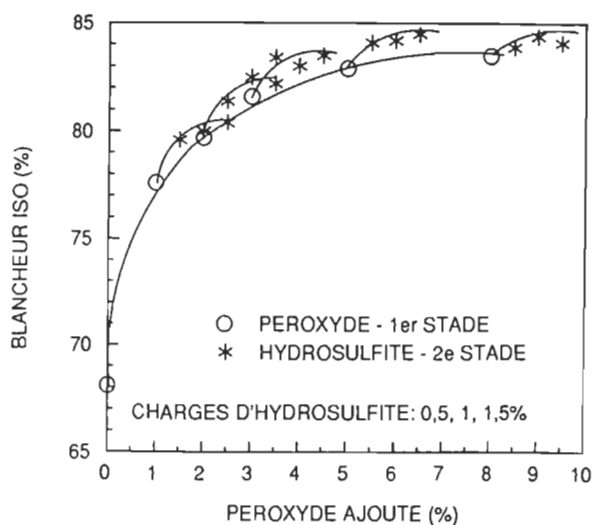


Figure 4.44 Réponse de la pâte au procédé de blanchiment au peroxyde et à l'hydrosulfite de sodium en deux stades

4.2.4. Comparaison des procédés de blanchiment:

4.2.4.1. PP (MC-HC) vs P (HC)

Grâce à la propreté exceptionnelle de la pâte utilisée pour l'expérimentation, sensiblement les mêmes gains de blancheurs ont été obtenus pour ces deux procédés, tel que l'illustre la figure 4.45.

Malgré que ces deux séquences possèdent sensiblement la même luminosité, il en est tout autrement pour la teinte jaune des pâtes blanchies avec ces séquences (figure 4.46), où la coordonnée b^* en fonction du peroxyde frais, montre que la pâte blanchie avec le procédé PP (MC-HC) possède une plus faible teinte jaune de l'ordre de 0,5 à 1 point.

La figure 4.47 présente les coûts en fonction de la blancheur, on constate un léger avantage à la séquence en deux stades comparativement à celle en un stade, la différence est de l'ordre de 0 à 20 \$/tonne pour un domaine de blancheur de 81 à 83%.

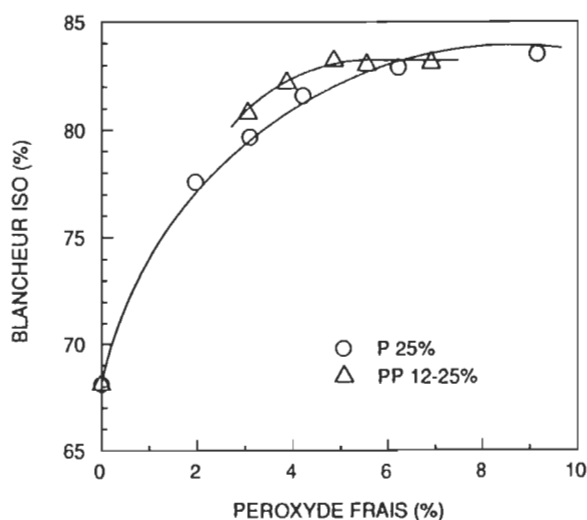


Figure 4.45 Comparaison de la réponse de la pâte au blanchiment au peroxyde en un et deux stades à haute consistance

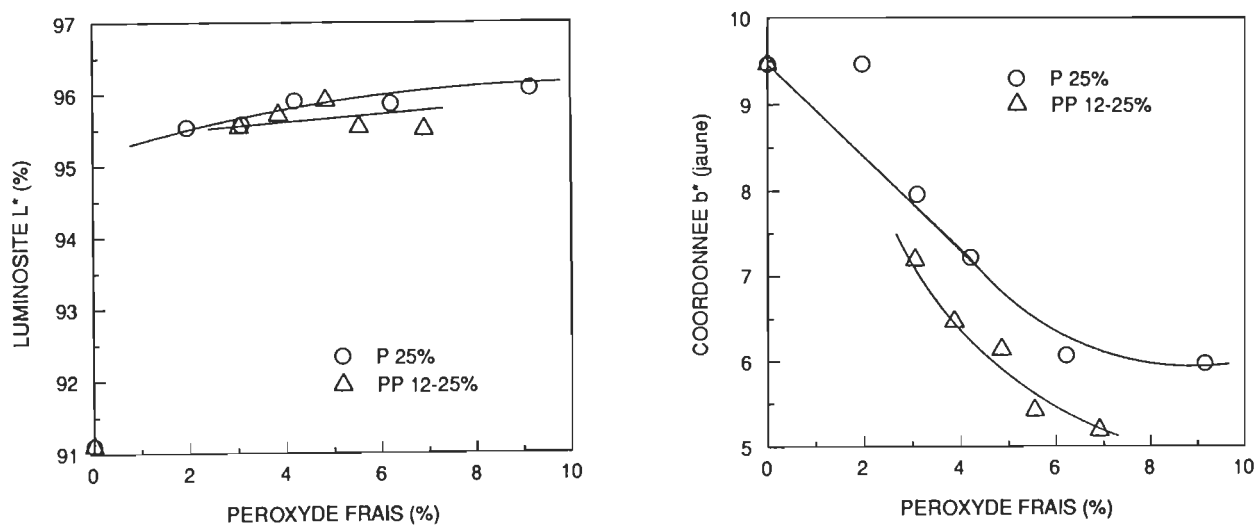


Figure 4.46 Comparaison de la luminosité (L^*) et de la teinte jaune (b^*) de la pâte blanchie au peroxyde en un et deux stades à haute consistance

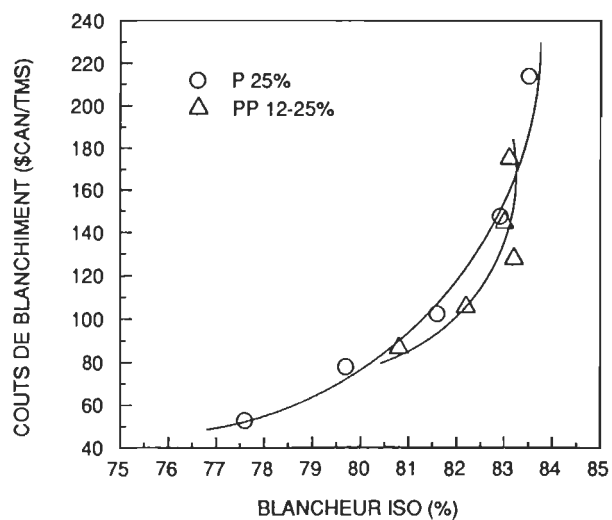


Figure 4.47 Comparaison des coûts de blanchiment associés aux procédés de blanchiment au peroxyde en un et deux stades à haute consistance

4.2.4.2. PY (HC-MC) vs P (HC)

La figure 4.48 représente la blancheur finale en fonction du peroxyde frais^(*). La charge d'hydrosulfite est de 1%.

On constate que l'obtention de haut niveau de blancheur avec la séquence PY par rapport à P (HC) est possible. En effet, des gains supplémentaires de blancheurs de l'ordre de 1,5 à 3 points ont été obtenus.

Le stade d'hydrosulfite de sodium, appliqué après un stade au peroxyde d'hydrogène, permet d'améliorer la coloration des papiers^(1,2), en plus d'augmenter la blancheur. La figure 4.49 représente la luminosité L* et de la teinte jaune b* en fonction de l'équivalent frais, on constate que la luminosité est jusqu'à 1% plus élevée pour les pâtes blanchies avec la séquence PY. Concernant, la teinte jaune des pâtes, on constate que pour une quantité équivalente d'agent de blanchiment, les pâtes blanchies avec la séquence PY obtiennent les plus faibles teintes jaunes de l'ordre de 0,25 à 0,74 point grâce au stade réducteur d'hydrosulfite de sodium.

La figure 4.50 représente les coûts en fonction de la blancheur, et nous permet de constater qu'une économie considérable de l'ordre de 10 à 60\$/tonne est possible, pour des niveaux de blancheur de 80 à 83.5% pour une séquence PY comparativement à une étape au peroxyde.

(*) $\text{Equivalent frais} = \text{Peroxyde frais} + 0,8614 \times \text{charge d'hydrosulfite}$
 où le facteur 0,8614 provient de: $0,8614 \times \text{Coûts de peroxyde} = \text{coût d'hydrosulfite}$
 (c.f. Voir tableau 4.10 des coûts unitaires)

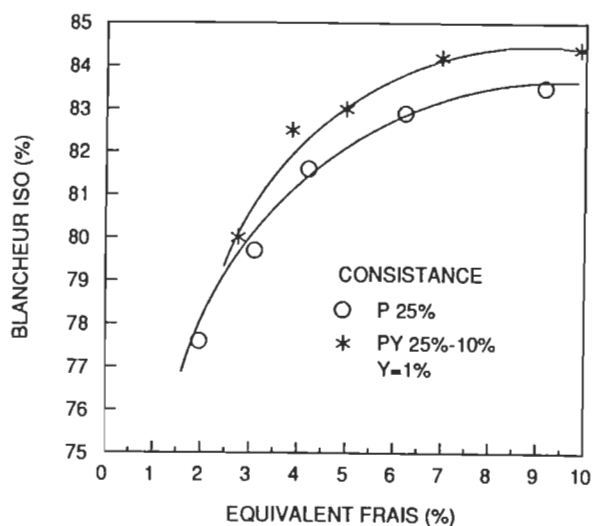


Figure 4.48 Comparaison de la réponse de la pâte au blanchiment à la séquence PY (HC-MC) et au procédé de blanchiment au peroxyde en un stade P (HC)

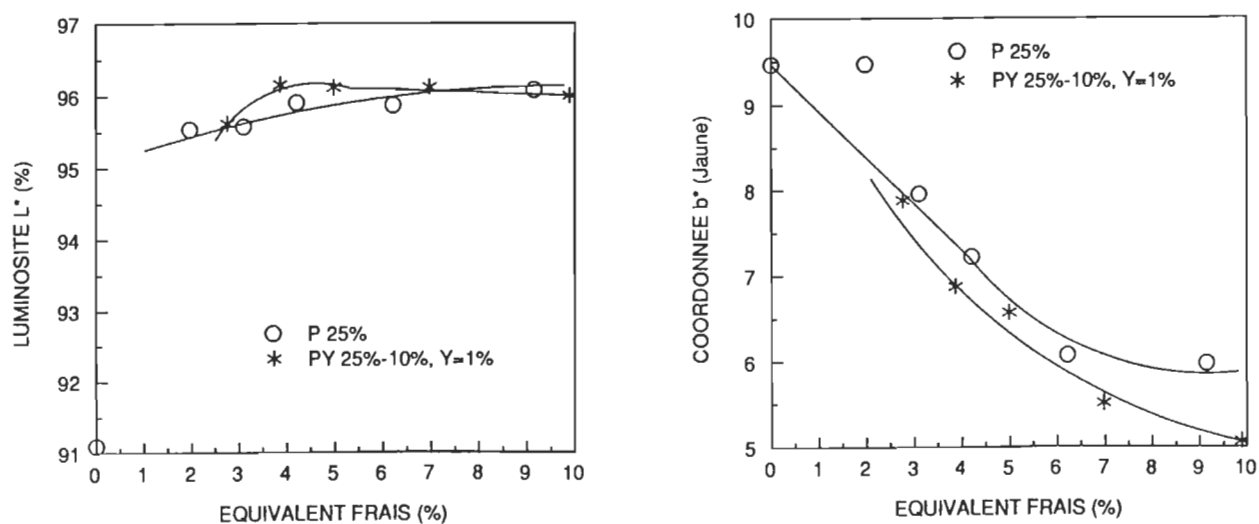


Figure 4.49 Comparaison de la luminosité (L*) et de la teinte jaune (b*) de la pâte blanchie à la séquence PY (HC-MC) et au procédé de blanchiment au peroxyde à haute consistance P (HC)

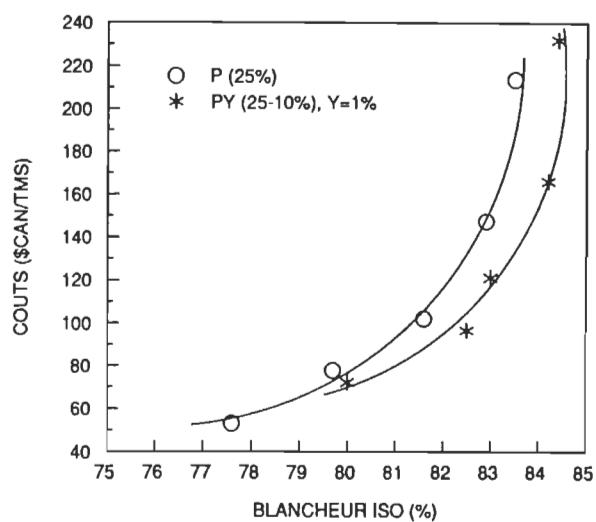


Figure 4.50 Comparaison des coûts de blanchiment associés à la séquence PY (HC-MC) et au procédé de blanchiment au peroxyde en un stade P (HC)

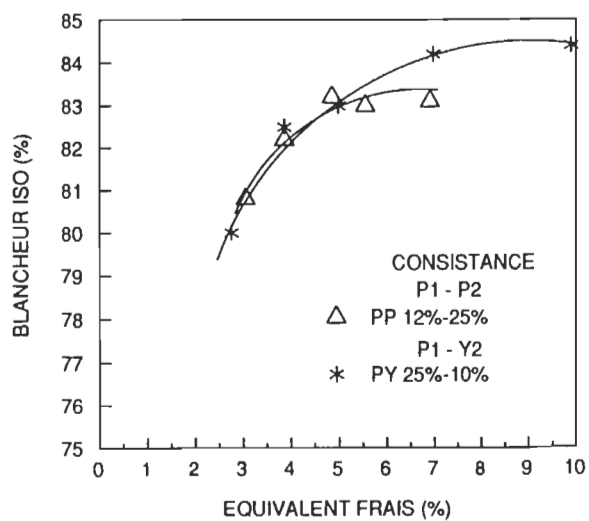


Figure 4.51 Comparaison de la réponse de la pâte aux procédés de blanchiment en deux stades PP (MC-HC) et PY (HC-MC)

4.2.4.3. PP (MC-HC) vs PY (HC-MC)

La séquence PY que l'on a déterminée auparavant comme étant supérieure à la séquence P à haute consistance, sera comparée avec la séquence PP (MC-HC).

Dans le but de mieux comparer ces deux séquences, on a représenté la blancheur en fonction de l'équivalent frais ajouté, tel que l'illustre la figure 4.51. Elle nous permet de constater que pour un domaine d'équivalent frais de 3 à 5%, les deux séquences donnent sensiblement les mêmes niveaux de blancheur. Mais pour une quantité de produit chimique équivalent supérieure à 5%, la séquence PY donne de meilleurs niveaux de blancheur.

La séquence PY est celle permettant d'atteindre des luminosités supérieures de 0,5 point sur la séquence au peroxyde d'hydrogène en deux stades, tel que le démontre la figure 4.52. Cependant, si l'on compare la teinte jaune des pâtes blanchies avec ces deux séquences, on remarque que la séquence PP (MC-HC) permet d'abaisser la teinte jaune de 0,25 à 0,5 points par rapport à la séquence PY.

Les coûts associés aux produits chimiques de ces séquences en fonction de la blancheur, on remarque que la séquence PY est celle donnant les plus faibles coûts par rapport à la séquence de blanchiment PP (MC-HC) et ce, pour un niveau de blancheur étudié supérieure à 80%. La figure 4.53 montre que la séquence PY permet des coûts inférieurs de 10 à 35\$/tonne par rapport au blanchiment avec la séquence PP.

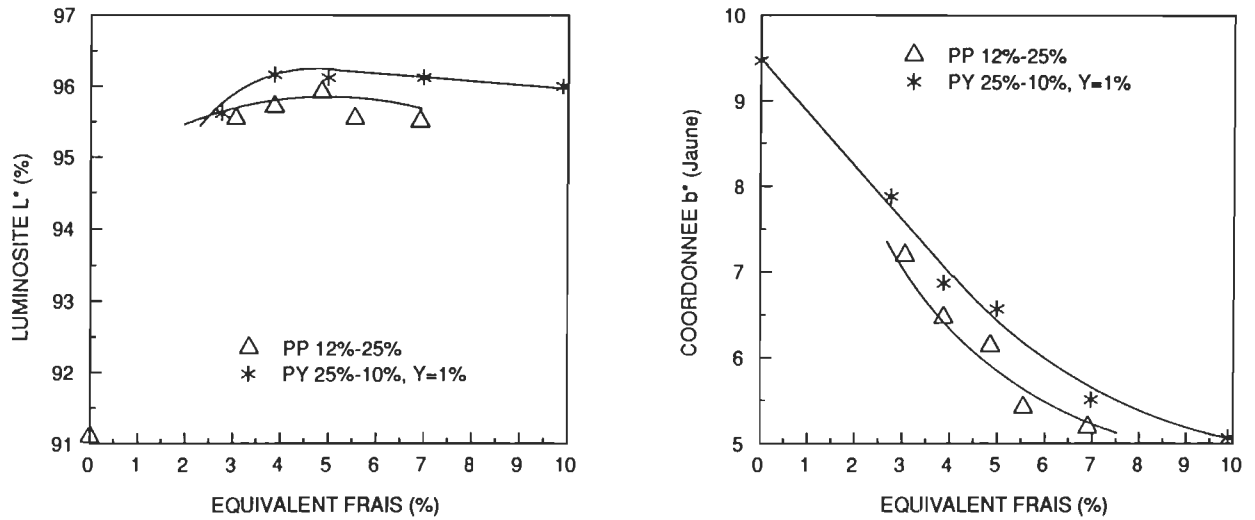


Figure 4.52 Comparaison de la luminosité (L^*) et de la teinte jaune (b^*) des pâtes blanchies avec les procédés de blanchiment en deux stades PP (MC-HC) et PY (HC-MC)

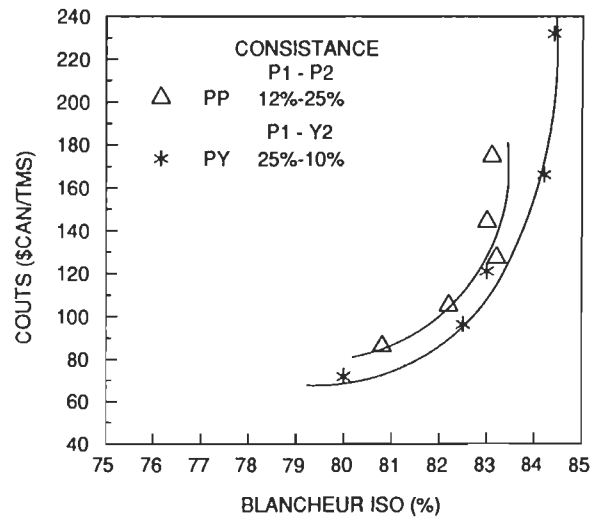


Figure 4.53 Comparaison des coûts de blanchiment associés aux procédés de blanchiment en deux stades PP (MC-HC) et PY (HC-MC)

4.2.4.4. Stabilité de blancheur à la réversion thermique

Les pâtes blanchies avec la séquence PY permettent d'obtenir les meilleurs gains de blancheur, les plus faibles coûts de blanchiment, les plus hautes luminosités et une teinte jaune comparable aux autres séquences de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, impliquant un stade à haute consistance.

La figure 4.54 compare la perte de blancheur en fonction de la blancheur pour une séquence PY, suite au traitement thermique. On constate que la réversion de blancheur de toutes les pâtes blanchies au peroxyde d'hydrogène sont équivalentes.

Une perte appréciable de blancheur est observée à de hauts niveaux de blancheur. Les pâtes blanchies avec la séquence PY démontre une réversion de blancheur beaucoup plus faible. Les résultats pour la séquence PY correspondent aux pâtes blanchies avec différents niveaux de peroxyde d'hydrogène et des charges d'hydrosulfite de sodium de 0,5, 1 et 1,5%. Le stade d'hydrosulfite de sodium stabilise la blancheur de la pâte.

Le peroxyde d'hydrogène oxyde certains chromophores de la lignine, entre autre des chaînes aliphatiques du complexe aromatique⁽⁵⁻⁷⁾, et certaines unités aromatiques⁽⁸⁾ (section 2.2). Certains intermédiaires de ces réactions sont très colorés (quinones). L'hydrosulfite de sodium réduit ces intermédiaires quinoniques et carbonyliques en leurs phénols et alcools correspondants^(32,33) (section 2.3). L'hydrosulfite de sodium n'agit que sur les quinones et les carbonyles intermédiaires que le peroxyde d'hydrogène

Réversion de blancheur

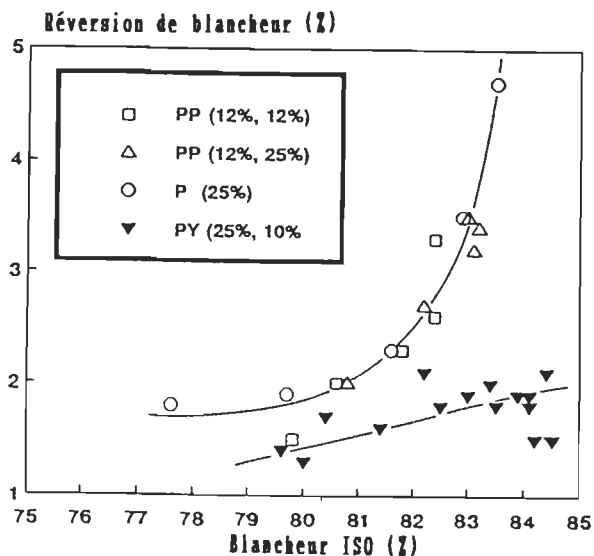


Figure 4.54 Effet d'un traitement thermique sur la blancheur finale, pour les procédés de blanchiment en un ou deux stades P (HC), PP (MC-HC) et PY (HC-MC), sur une pâte PCTM de sapin/épinette de l'Est du Canada

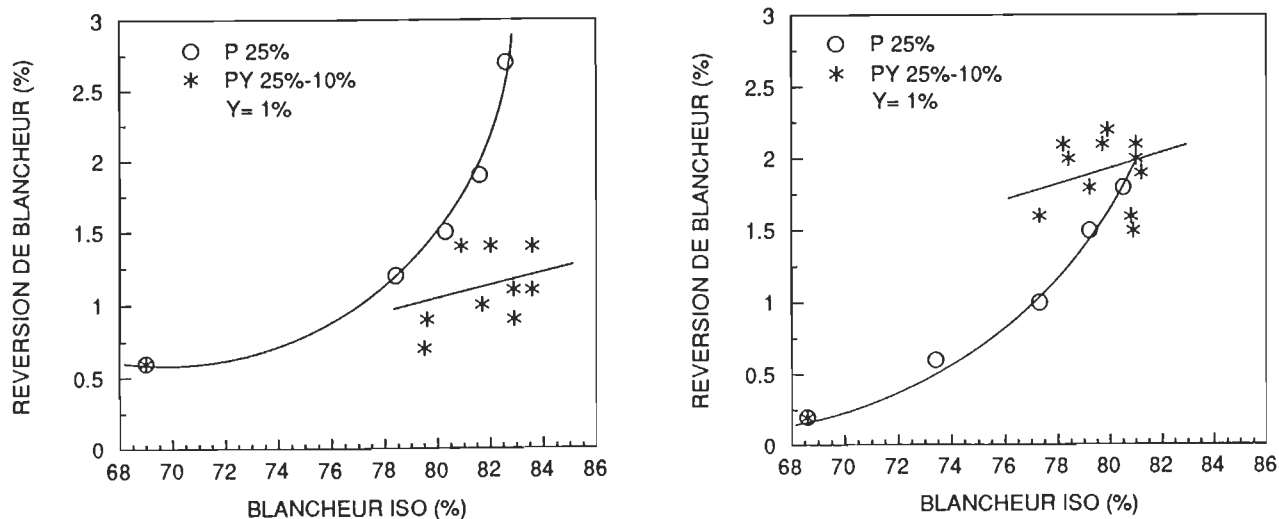


Figure 4.55 Effet d'un traitement thermique sur la blancheur finale, pour les procédés de blanchiment en un ou deux stades P (HC) et PY (HC-MC), sur une pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège

n'a pas réussi à oxyder. Le peroxyde d'hydrogène et l'hydrosulfite de sodium sont des agents complémentaires de blanchiment, ce qui explique les meilleurs gains de blancheur atteints et les plus faibles réversions de blancheur que le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade.

Dans le but de confirmer cette dernière observation, une autre série de réversion thermique de blancheur fut réalisée sur des pâtes mécaniques de meule et thermomécanique d'épinette de Norvège blanchies avec les séquences P et PY, dont les résultats sont représentés sur la figure 4.55. On remarque que la perte de blancheur subie par la pâte PTM, suite à la réversion thermique, est plus faible lorsque les pâtes ont été blanchies avec la séquence PY.

Il en est tout autrement pour la PMM, où l'on observe que la séquence PY ne stabilise point la blancheur. Cependant, ce type de pâte possède une réputation de se conduire autrement des autres.

Pour les pâtes PCTM et PTM, le blanchiment avec la séquence PY permet de stabiliser la blancheur. Concernant la PMM, d'autres évaluations semblent nécessaires pour confirmer ou infirmer ces résultats.

4.3. Optimisation de la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY) en deux stades

La séquence peroxyde-hydrosulfite, ayant été déterminée comme la meilleure séquence (plus hautes blancheurs et luminosités, faibles teintes jaunes et les plus faibles coûts), nous avons tenté d'améliorer encore plus le

rendement de cette séquence par l'essai de différentes alternatives au niveau du lavage interstade entre autre, sur une pâte PTM d'épinette de Norvège et d'une pâte PCTM de sapin/épinette de l'Est du Canada.

4.3.1. Lavage interstade, blanchiment en deux stades peroxyde-hydrosulfite (PY) (Pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège)

La figure 4.56 représente le diagramme d'écoulement de la séquence PY utilisé pour cette partie de notre étude. On constate qu'il n'y a pas de lavage entre le stade au peroxyde d'hydrogène et le stade d'hydrosulfite de sodium, toutes les substances chimiques ajoutées demeurent dans la pâte.

La pâte blanchie à 25% de consistance fut diluée à 12% avec une solution de métabisulfite de sodium et d'eau, par la suite une solution d'hydrosulfite de sodium est ajoutée pour obtenir la charge et la consistance voulues, la pâte est acheminée directement à la tour de blanchiment subséquente.

Suite à cela, on s'est interrogé sur les bénéfices associés à la réalisation d'un lavage entre les deux stades: soit le gain de blancheur du second stade à l'hydrosulfite de sodium, à cause de la présence de tous ces produits chimiques (stabilisants et de l'agent neutralisant); soit plus particulièrement des solides dissous inorganiques, ou bien au contraire, la présence de tous ces produits ne joueraient donc pas un rôle bénéfique sur le gain de blancheur.

Par ailleurs, on se demandait si le métabisulfite de sodium ajouté ne contribuerait pas à l'augmentation de l'efficacité du stade d'hydrosulfite

de sodium, où selon une référence⁽³²⁾, l'ajout de bisulfite avant le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium contribuerait à augmenter la performance de ce stade. Le bisulfite étant aussi un agent réducteur. Certaines usines⁽⁵⁶⁻⁵⁸⁾ utilisent le bisulfite pour la neutralisation du peroxyde d'hydrogène et de l'alcalinité avant le stade d'hydrosulfite de sodium, sans vraiment connaître le pourquoi et le bénéfice associés à l'utilisation de ce dernier. Suivant le plan d'expérience choisi, on a donc voulu savoir si un lavage interstade serait bénéfique au niveau du gain de blancheur, et de la teinte jaune des pâtes blanchies, et sinon, déterminer lesquels des agents déjà ajoutés au premier stade ou à la neutralisation (stabilisants ou agent neutralisant), favoriseraient l'augmentation du rendement de l'hydrosulfite de sodium.

On a donc réalisé un procédé peroxyde-hydrosulfite impliquant un lavage interstade⁽³⁴⁾, lequel est représenté sur la figure 4.57. La pâte blanchie à 25% de consistance est diluée à 4%, puis neutralisée à un pH de 5,5 avec le métabisulfite de sodium. Par la suite, la pâte est lavée par un pressage à 40% de consistance et diluée à environ 12% avant le stade d'hydrosulfite de sodium. Finalement, le pH de la suspension de pâte est réajusté à l'optimum, avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4), et la solution d'hydrosulfite de sodium stabilisé est ajoutée avant l'introduction dans la tour.

Le réajustement de pH a du être réalisé par l'enlèvement au lavage des tampons déjà présents ou formés au premier stade, à la neutralisation, et/ou causés par le phénomène de diffusion auquel l'efficacité de neutralisation de l'alcali serait faible.

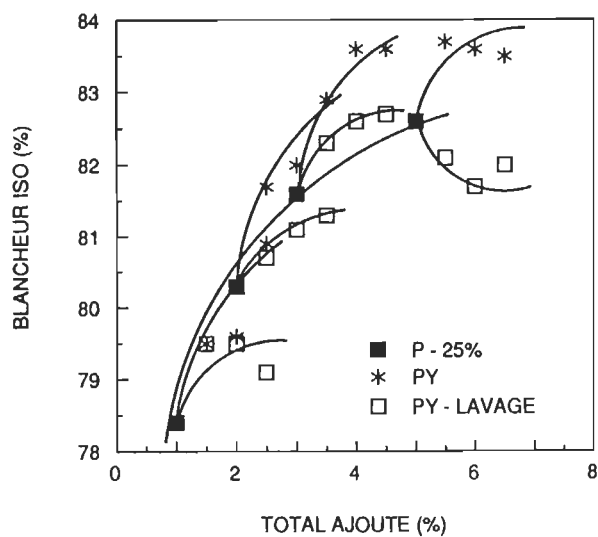


Figure 4.58 Relation entre la blancheur et la quantité d'agent de blanchiment total ajouté, ($\Sigma P + \Sigma Y$), pour un traitement interstade avec et sans lavage

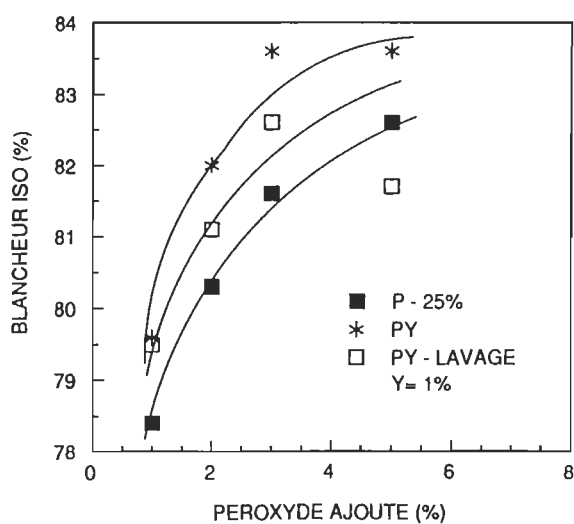


Figure 4.59 Relation entre la blancheur et la quantité de peroxyde ajouté et 1% d'hydrosulfite, pour un traitement interstade avec et sans lavage

La comparaison de la séquence peroxyde-hydrosulfite, avec et sans lavage interstade, est représentée sur la figure 4.58, de la blancheur en fonction de la quantité d'agent de blanchiment total ajouté ($\%P + \%Y$). On constate la réponse de la pâte au blanchiment au peroxyde d'hydrogène à des charges de 1, 2, 3 et 5% de peroxyde d'hydrogène ajouté, et les ajouts subséquents d'hydrosulfite de sodium avec des charges de 0,5, 1 et 1,5%, lesquels permettent l'obtention d'un gain de blancheur supplémentaire de 1 à 2,5 points et de 0 à 1 point respectivement pour la séquence PY sans et avec lavage.

La figure 4.59 présente sous une autre forme les mêmes résultats, pour une charge d'hydrosulfite de sodium de 1%. On remarque que la réalisation d'un lavage interstade réduit le gain de blancheur du second stade à l'hydrosulfite de sodium qu'il a été possible d'atteindre sans lavage. Une réduction des gains de blancheur de l'ordre de 0,5 à 1 point est enregistrée, ce qui démontre alors que la conservation des stabilisants, tampons et du bisulfite, semblent essentiels pour un blanchiment efficace à l'hydrosulfite de sodium.

De plus, au niveau de la teinte jaune des pâtes blanchies (figure 4.60), les mêmes constatations qu'auparavant sont remarquées, où la réalisation d'un lavage interstade, dans ces conditions, ne permet pas de réduire aussi efficacement la coordonnée b^* que la séquence PY sans lavage. L'abaissement est réduit de l'ordre de 0,2 à 0,4 point. Cependant, malgré le peu de bénéfice associé au lavage, notons la possibilité de réduire la quantité de solides dissous présents dans la pâte, lequel affecte la qualité du produit

fini. La simulation de ce genre de procédé, avec les bilans de matières, pourrait nous renseigner efficacement sur cette caractérisation.

Suite à notre expérimentation, on peut envisager de nouvelles possibilités de neutralisation, lesquelles pourraient empêcher une perte excessive de rendement. En effet, si après le stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, on lave et presse la pâte, suivi d'une dilution à 12% de consistance et d'une neutralisation avec le métabisulfite de sodium tout juste avant le stade d'hydrosulfite de sodium (comme la procédure sans lavage), on réduirait sensiblement la quantité nécessaire de neutralisant en plus de conserver son effet bénéfique sur l'accroissement du gain de blancheur sur le stade d'hydrosulfite de sodium.

Un traitement interstade (2) sans avoir préalablement neutralisé la pâte a été réalisé, la neutralisation s'effectuant avant l'ajout d'hydrosulfite de sodium tel que représenté sur la figure 4.61. La pâte utilisée pour cette expérience consiste en une pâte PCTM de sapin/épinette de l'Est du Canada.

Les résultats de cette alternative versus la réalisation de la séquence PY sans lavage sont représentés sur les figures 4.62 et 4.63. On constate que la réalisation d'un lavage interstade avec une neutralisation en amont de l'ajout d'hydrosulfite de sodium ne cause pas de perte sur le gain de blancheur de ce stade, l'agent neutralisant réducteur étant conservé pour le stade de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium.

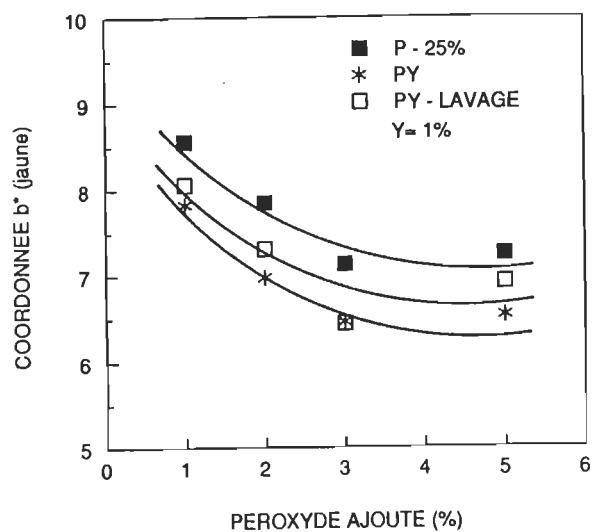


Figure 4.60 Relation entre la teinte jaune (b^*) des pâtes blanchies et la quantité de peroxyde ajouté, pour un traitement interstade avec et sans lavage

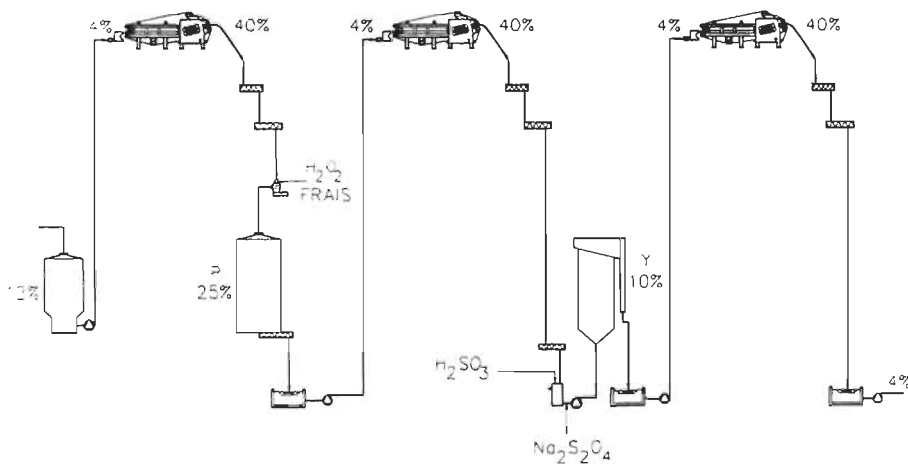


Figure 4.61 Diagramme d'écoulement du procédé de blanchiment peroxyde-hydrosulfite avec lavage interstade et neutralisation post-lavage interstade

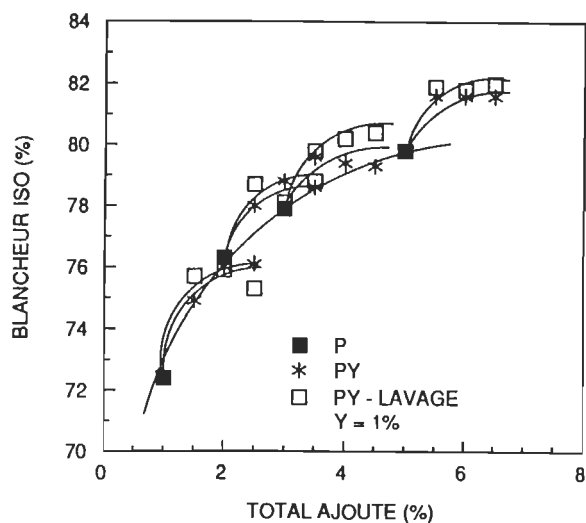


Figure 4.62 Relation entre la blancheur et la quantité d'agent de blanchiment total ajouté, ($\Sigma P + \Sigma Y$), pour un traitement interstade avec et sans lavage

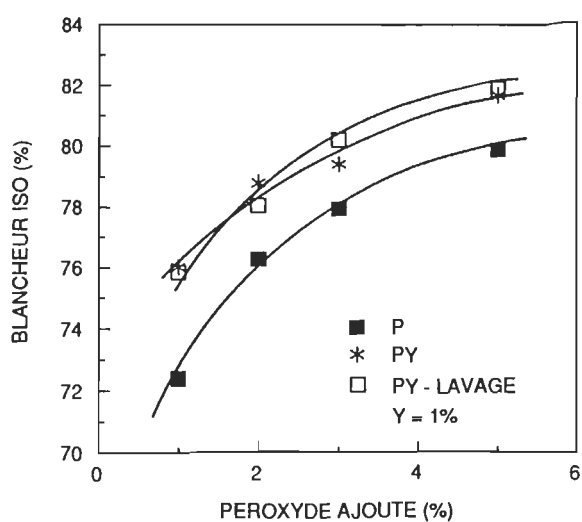


Figure 4.63 Relation entre la blancheur et la quantité de peroxyde ajouté et 1% d'hydrosulfite, pour un traitement interstade avec et sans lavage

Pour de hautes charges de peroxyde d'hydrogène (3 et 5%), le gain du stade d'hydrosulfite de sodium semble être légèrement plus important de l'ordre de 0,4 à 0,8 point, mais pour des faibles charges de peroxyde d'hydrogène (1 et 2%), le gain se trouve légèrement plus faible de l'ordre de 0,2 à 0,6 point, si on compare la séquence PY avec et sans lavage. Si on considère une erreur possible de 0,5% ISO sur la mesure de blancheur, il apparaît que les gains de blancheur précédents sont masqués par l'erreur. La réalisation d'un lavage interstade (2) donne alors les mêmes résultats que le procédé sans lavage interstade.

Concernant l'effet de cette alternative sur l'abaissement de la teinte jaune des pâtes blanchies, il est représenté sur la figure 4.64. On constate que la réalisation d'un lavage interstade permet d'abaisser plus la teinte jaune, par rapport à la séquence PY sans lavage, pour des charges de peroxyde d'hydrogène supérieures à 3%.

La réalisation d'un lavage (dilution et pressage), immédiatement après le stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, implique donc l'enlèvement des solides dissous inorganiques provenant des additifs au blanchiment en plus de la réduction de l'alcalinité de la pâte. Un abaissement de la quantité d'agent neutralisant nécessaire à l'atteinte du pH optimum peut donc être envisagé par rapport à la neutralisation dans le procédé sans lavage interstade, contribuant ainsi à réduire les coûts de blanchiment.

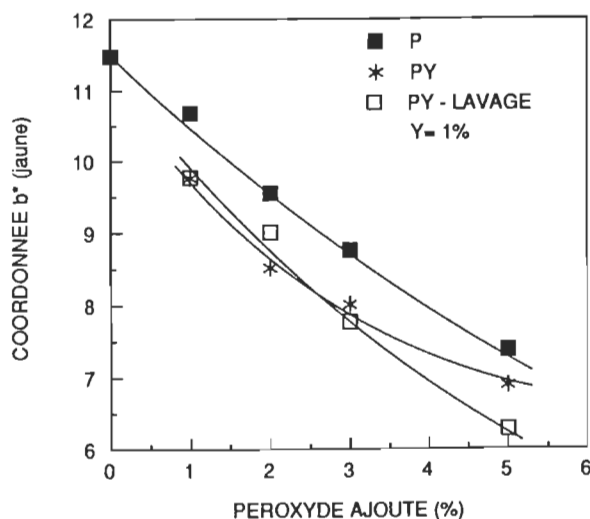


Figure 4.64 Relation entre la teinte jaune (b^*) des pâtes blanchies et la quantité de peroxyde ajouté, pour un traitement interstade avec et sans lavage

4.3.2. Effet de la concentration en solides dissous sur le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium (pâte PCTM de sapin/épinette de l'Est du Canada générée au plan pilote)

En déterminant l'effet des solides dissous sur le blanchiment au peroxyde d'hydrogène, on souhaite démontrer qu'une réduction de la consommation d'eau fraîche (reliée à l'augmentation des solides dissous dans la pâte) provoque une baisse du rendement de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium.

La figure 4.65 représente les essais de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium avec des traitements simulant diverses consommations d'eau fraîche. On constate un léger effet d'abaissement du gain de blancheur de 0,5 à 1 point par suite de la diminution de la consommation d'eau fraîche inférieure à $18 \text{ m}^3/\text{TMS}$.

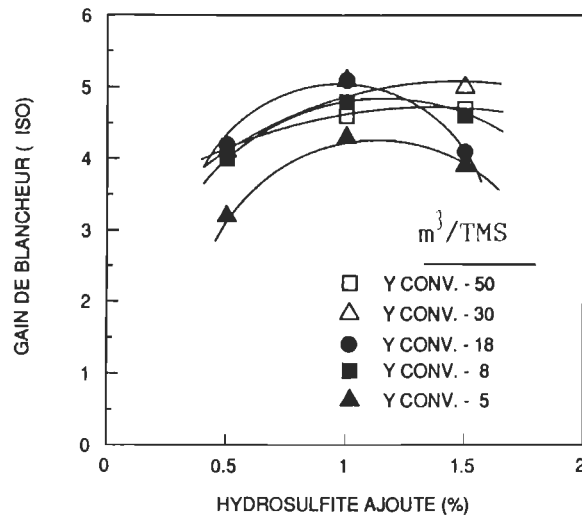


Figure 4.65 Effet de la consommation d'eau fraîche sur le blanchiment à l'hydrosulfite

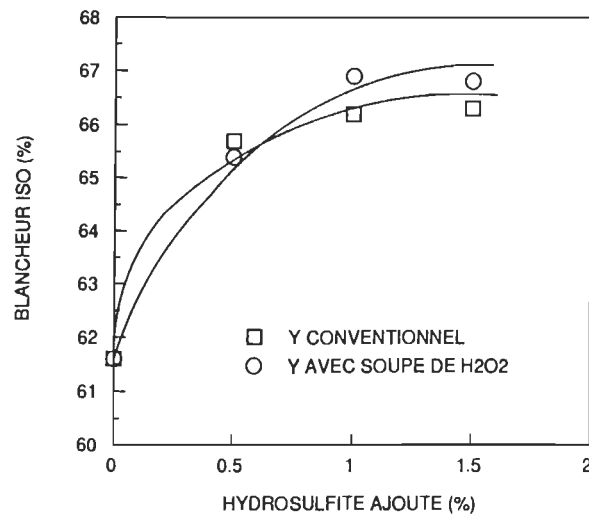


Figure 4.66 Effet des solides dissous du blanchiment au peroxyde sur le stade de blanchiment à l'hydrosulfite (Soupe = silicate 2,49%, sel d'epsom 0,05%, DTPA 0,4%)

Les hypothèses et conclusions précédentes sur l'optimisation de la séquence PY démontrent l'importance de la présence des solides dissous inorganiques du premier stade au peroxyde d'hydrogène sur le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium. Pour vérifier cette hypothèse, on a donc réalisé une comparaison d'un procédé de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium conventionnel et un autre procédé à l'hydrosulfite de sodium impliquant l'ajout des stabilisants du peroxyde d'hydrogène (silicate, sel d'Epsom, DTPA), lesquels sont présents dans la pâte lors de la séquence PY sans lavage.

On constate en effet, sur la figure 4.66, un léger bénéfice de 0 à 0,7 point de blancheur, lequel semble associé à la présence des stabilisants du peroxyde d'hydrogène. Cependant, ce bénéfice est très peu significatif si on tient compte d'une erreur dans la mesure de 0,5% ISO. Les charges ajoutées de silicate, de sel d'Epsom et de DTPA ont été choisies pour une simulation d'un premier stade au peroxyde d'hydrogène avec charge de 3%, et elles sont de 2,49, 0,05 et 0,4% respectivement. L'hypothèse retenue suite à cette dernière étude est qu'en plus de l'agent neutralisant, lequel peut contribuer à l'amélioration du gain de blancheur du stade à l'hydrosulfite de sodium (section 4.1.3 et 4.3), que les agents de stabilisation du peroxyde d'hydrogène agissent aussi sur le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium en stabilisant aussi ce dernier.

En résumé, la réalisation d'un lavage interstade (1), avec une neutralisation préalable, implique une perte du gain de blancheur du stade d'hydrosulfite de sodium de l'ordre de 0,5 à 1,5 points par l'enlèvement de l'agent neutralisant au cours du lavage. La réalisation d'un lavage

interstade (2), avec une neutralisation après ce lavage, n'implique aucune perte de blancheur du stade d'hydrosulfite de sodium, l'agent neutralisant étant conservé dans la pâte durant le stade à l'hydrosulfite de sodium. La réalisation d'un lavage interstade (2) réduit certainement la quantité d'agent neutralisant nécessaire à l'atteinte du pH optimum du stade d'hydrosulfite de sodium, comparativement au procédé sans lavage, lequel conserve tous les stabilisants, tampons et alcalis du stade de peroxyde d'hydrogène. En fait, l'hypothèse retenue suite à cette étude est que ces stabilisants contribuent aussi à l'amélioration du gain de blancheur du stade de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium.

Cependant, il nécessite l'utilisation d'équipements supplémentaires en plus de la presse. Un lavage interstade procure certainement une augmentation de la qualité de la pâte par l'enlèvement des solides dissous provenant du stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène.

4.4. Effet du prétraitement au DTPA sur les propriétés papetières

Une évaluation de l'influence du prétraitement de la pâte sur les propriétés a été réalisée, ce domaine n'ayant pas été étudié jusqu'à maintenant, lequel étant très important compte tenu que toutes les pâtes étudiées étaient prétraitées avant blanchiment. Avec les résultats obtenus, on compare les propriétés papetières des pâtes écruées prétraitées ou non, le prétraitement des pâtes affecte peu, en général, les propriétés papetières (tableau 4.12). Les variations, entre les propriétés des pâtes prétraitées ou non, sont inférieures à 5%, sauf pour le coefficient d'absorption de la lumière où la

variation est légèrement supérieure à 5%. On peut conclure avec certitude que le fait de prétraiter la pâte ne modifie pas les propriétés papetières des pâtes.

	PTM	PTM-P	$\Delta(\%)$	PMM	PMM-P	$\Delta(\%)$
Indice d'égouttage (ml)	52	50	-3,8	48	49	+2,1
Volume spécifique (cm ³ /g)	2,51	2,45	-2,4	2,53	2,50	-1,2
Longueur de rupture (km)	5,25	5,50	+4,8	3,41	3,50	+2,6
Indice d'éclatement (kPa.m ² /g)	3,19	3,15	-1,3	1,76	1,70	-3,4
Indice de déchirure (mN.m ² /g)	6,84	6,71	-1,9	3,65	3,49	-4,4
Blancheur (%)	67,4	67,3	-0,1	68,0	67,5	-0,7
Coefficient de diffusion (cm ² /g)	716	721	+0,7	809	806	-0,4
Coefficient d'absorption (cm ² /g)	18,3	19,7	+7,7	20,2	21,6	+6,9
Opacité (%)	94,3	94,7	+0,4	95,6	95,8	+0,2

Tableau 4.12 Effet du prétraitement sur les propriétés papetières

4.5. Variation des propriétés papetières des pâtes au cours du blanchiment

L'effet du blanchiment sur les propriétés papetières est pratiquement inconnu. Seulement quelques articles^(29,65,66) font mention de résultats et/ou tendances sur les propriétés papetières. Ils démontrent principalement que le blanchiment au peroxyde à une alcalinité élevée permet l'amélioration des propriétés de résistance de la pâte et une diminution des propriétés optiques, comparativement à une pâte de référence. Dans cette partie de notre étude on compare les variations des propriétés pour des pâtes PTM et PMM de sapin/épinette de l'Est du Canada et d'épinette de Norvège, pour les séquences de blanchiment Y (MC), P (HC), PP (MC-HC) et PY (HC-MC).

4.5.1. Variations des propriétés papetières des pâtes au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'hydrosulfite de sodium (Pâtes PTM et PMM de sapin/épinette de l'Est du Canada et d'épinette de Norvège)

La comparaison implique une évaluation des différentes propriétés mécaniques et optiques couramment utilisées, sur des pâtes PTM et PMM de sapin/épinette de l'Est du Canada et d'épinette de Norvège, avec leurs variations ou non sous les procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'hydrosulfite de sodium. Les différents résultats de propriétés ont été portés en graphique en fonction de la blancheur pour générer les figures 4.67 à 4.75.

Trois évaluations (A,B,C) ont été réalisées dans le but de déterminer les diverses tendances des différentes propriétés papetières usuelles lors de l'augmentation de blancheur par des procédés de blanchiment.

Entre autres, l'étude A se veut une comparaison des variations des propriétés papetières au cours du blanchiment au peroxyde en un stade. Les pâtes mises en jeu sont des pâtes PTM et PMM de sapin/épinette de l'Est du Canada et d'épinette de Norvège. L'étude B se veut une évaluation de l'effet des procédés de blanchiment Y, P et PP sur les propriétés papetières d'une pâte PTM de l'Est du Canada. L'étude C, quant à elle, reflète une analyse de l'effet de la séquence PY sur les propriétés papetières des pâtes PTM et PMM d'épinette de l'Est du Canada.

Dans la prochaine section on traite des propriétés suivantes, soit l'indice d'égouttage, le volume spécifique, la longueur de rupture, l'indice d'éclatement et de déchirure, le coefficient de diffusion et d'absorption et l'opacité.

Indice d'égouttage (CSF)

On note aucun effet du blanchiment sur l'indice d'égouttage des pâtes (figure 4.67). En effet, peu importe l'indice d'égouttage des pâtes écrues, une perte inférieure à 4 ml a été remarquée suite au blanchiment de la pâte PTM et PMM de l'étude A. Une légère hausse d'environ 5 ml fut cependant obtenue pour la pâte PMM de l'Est du Canada en A.

Concernant l'indice d'égouttage de la pâte blanchie en fonction de la blancheur pour l'étude B, on constate que peu importe le procédé de blanchiment utilisé, le blanchiment d'une pâte, avec un indice d'égouttage de 73 ml, n'a peu d'effet sur cette propriété. Une légère perte de 3 ml fut obtenue à une blancheur de 80% ISO pour les séquences de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, suite à l'assouplissement des fibres par la soude caustique.

Pour l'étude C, sur l'effet de la séquence PY, on remarque que le stade d'hydrosulfite de sodium, avec ces deux charges de 0,5 et de 1,5%, contribue légèrement à augmenter l'indice d'égouttage des pâtes, dépendant de la charge de peroxyde d'hydrogène ajouté au premier stade. En effet, l'augmentation obtenue est de l'ordre de 6 ml et de 3 ml pour des pâtes blanchies avec 1 et 3% de peroxyde d'hydrogène au premier stade respectivement. Le fait de maintenir l'indice d'égouttage est souhaitable, comme le démontre les résultats obtenus.

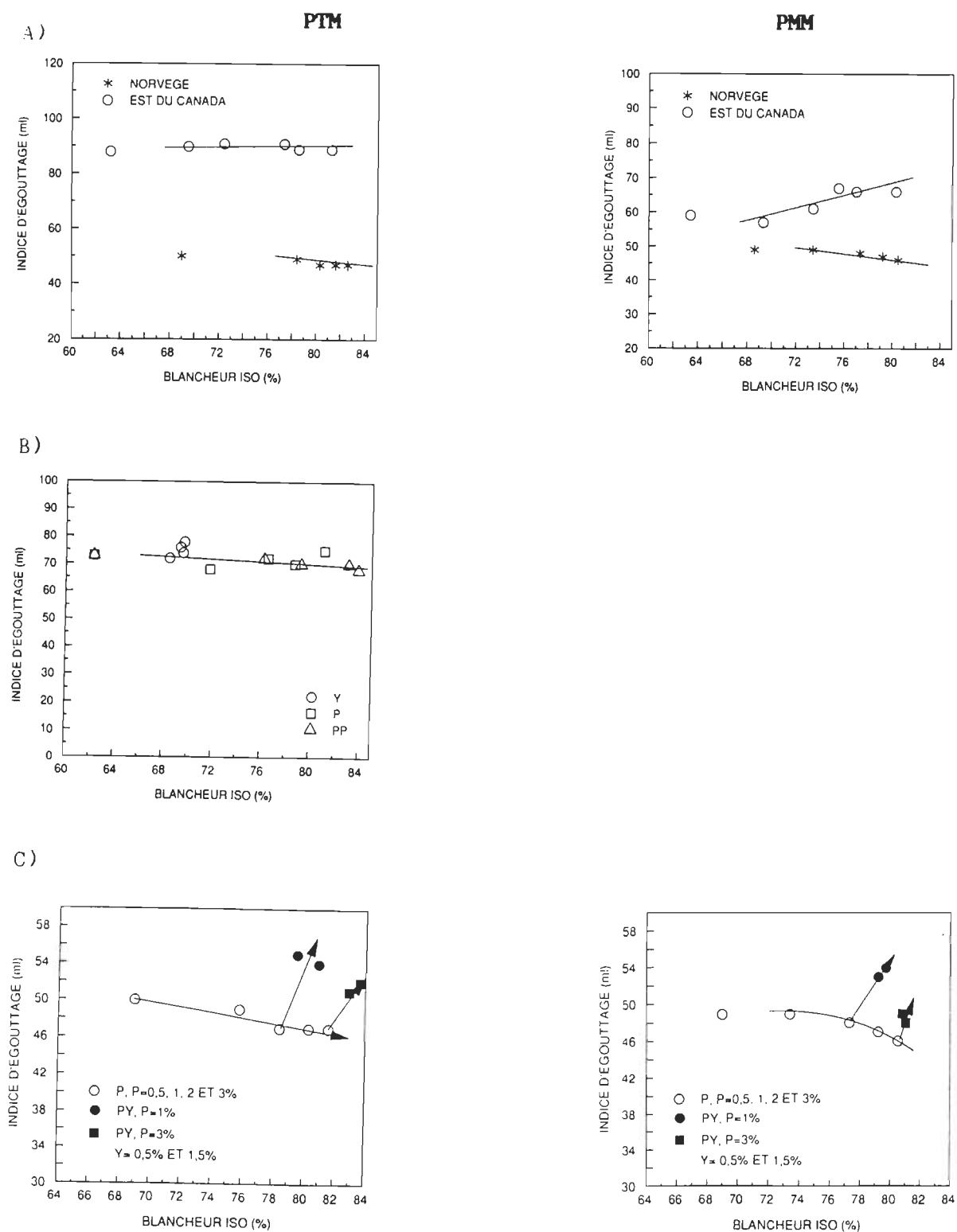


Figure 4.67 Relation entre l'indice d'égouttage et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY

Volume spécifique

La figure 4.68 représente la variation du volume spécifique des pâtes blanchies en fonction de la blancheur. On remarque que plus le traitement de blanchiment est sévère (augmentation de la blancheur et de l'alcalinité appliquée), plus le volume spécifique diminue.

Concernant l'étude A, cet effet est aussi plus prononcé pour la pâte PTM de l'Est du Canada qui possède un plus haut volume spécifique, par rapport à celle de Norvège. Pour la pâte de meule (PMM) de l'Est du Canada, seulement une faible baisse a été remarquée comparativement aux autres pâtes. Pour les études B et C, on remarque plus particulièrement que l'hydrosulfite de sodium ne modifie pas le volume spécifique des pâtes blanchies, qu'il soit appliqué en un stade ou après un stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène.

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène contribue à réduire substantiellement le volume spécifique des pâtes. Plus la blancheur est élevée, laquelle implique une augmentation du taux d'alcalinité, plus le volume spécifique décroît. C'est également ce que l'étude de Moldénus⁽⁶⁵⁾ a révélé.

Le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium, quant à lui, ne modifie pas de façon tangible le volume spécifique. L'effet rencontré seulement sur le blanchiment au peroxyde d'hydrogène, est causé par la présence d'hydroxyde de sodium dans les produits chimiques de blanchiment.

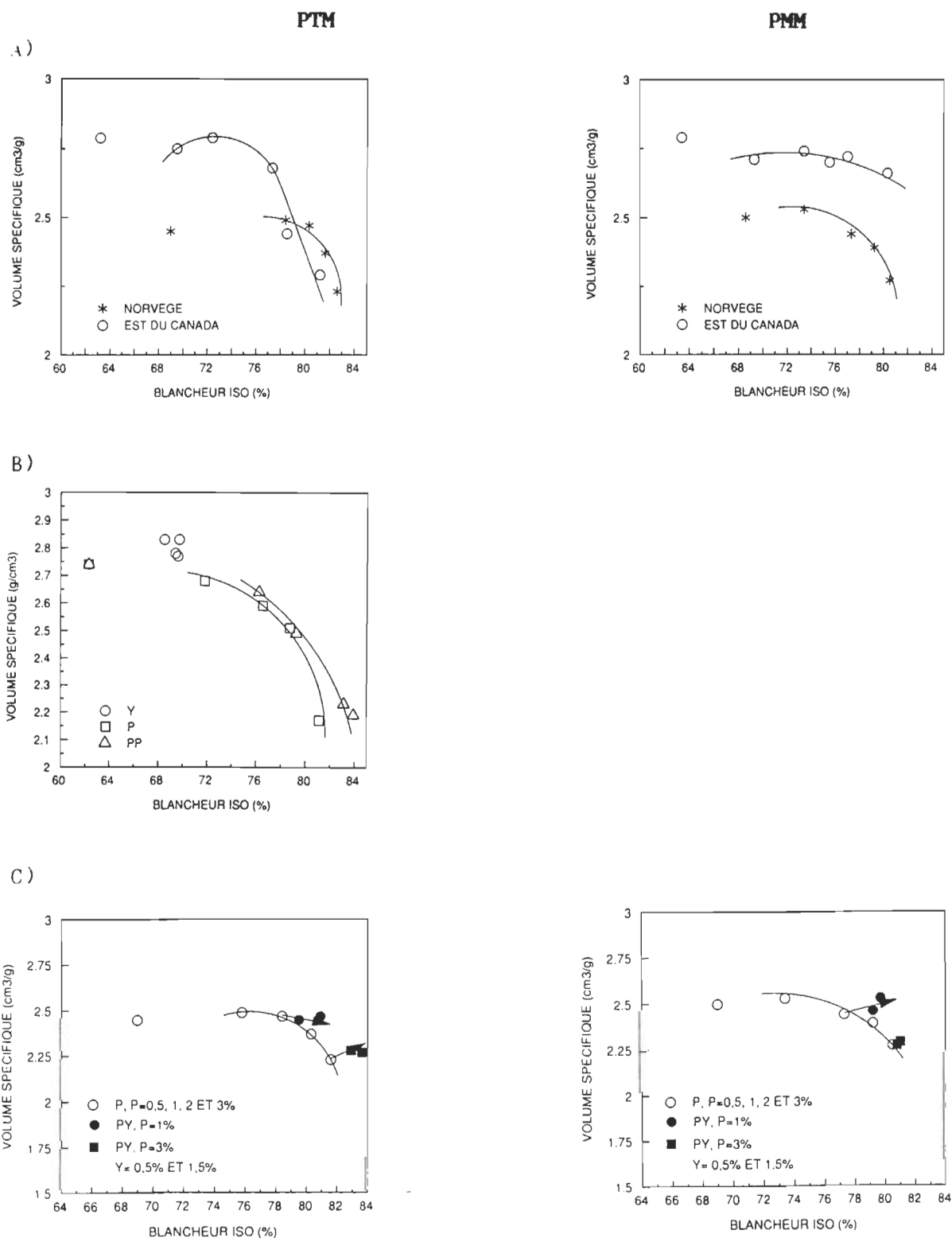


Figure 4.68 Relation entre le volume spécifique et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY

Propriétés de résistance

Les propriétés de résistance telles que la longueur de rupture et l'indice d'éclatement sont illustrées sur les figures 4.69 et 4.70, et démontrent en général une augmentation de ces propriétés en fonction de la blancheur. Cependant, les pâtes étudiées réagissent quelque peu différemment à l'augmentation de la charge en produits chimiques.

Pour l'étude A, la pâte PTM ayant l'indice d'égouttage le plus élevé (celle de l'Est du Canada), conserve les mêmes propriétés d'éclatement et de rupture jusqu'à environ 77% de blancheur, puis elles s'améliorent avec l'augmentation de blancheur. La pâte PTM de Norvège (A), avec son indice d'égouttage plus faible, perd un peu de propriétés de résistance pour une blancheur inférieure à 80% (charge en peroxyde d'hydrogène inférieure à 1,5%), puis ces propriétés s'améliorent à de plus hautes blancheurs.

Pour les pâtes mécaniques de meule (PMM) de A et la pâte PTM de B, on observe pour les deux types de pâtes un abaissement des propriétés de longueur de rupture et d'indice d'éclatement jusqu'à une blancheur de 78%, puis une amélioration se produit avec l'augmentation de blancheur. En général, pour la pâte de l'Est du Canada (A et B), on remarque une augmentation de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement de l'ordre de 14 à 40% et de 16 à 30% respectivement, pour atteindre un niveau de blancheur de 81%. La pâte PTM de Norvège, étant déjà beaucoup plus forte que celle de l'Est du Canada, elle subit des améliorations moins importantes des propriétés. Une augmentation maximale de 5% de la longueur de rupture a été relevée pour ce type de pâte.

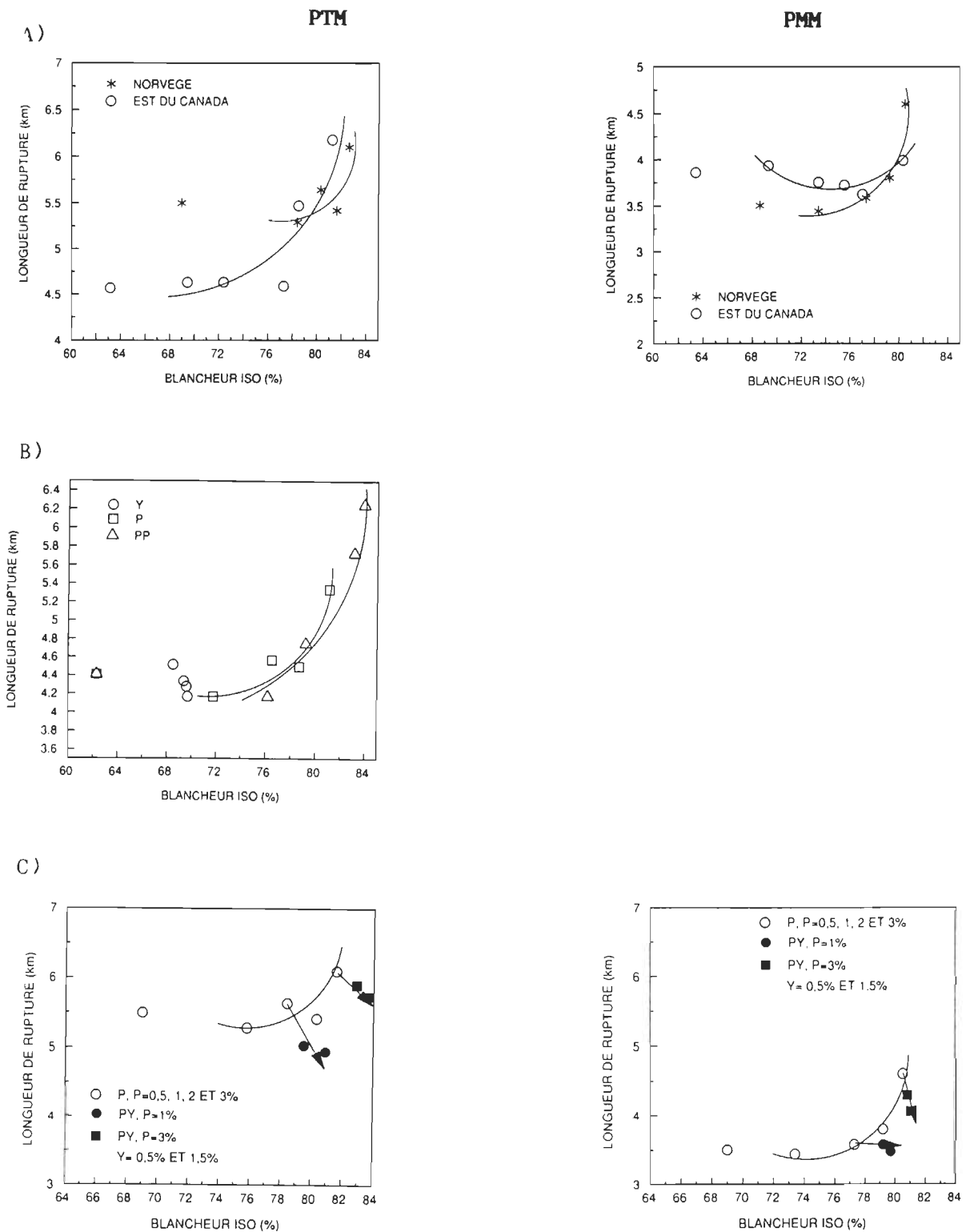


Figure 4.69 Relation entre la longueur de rupture et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY

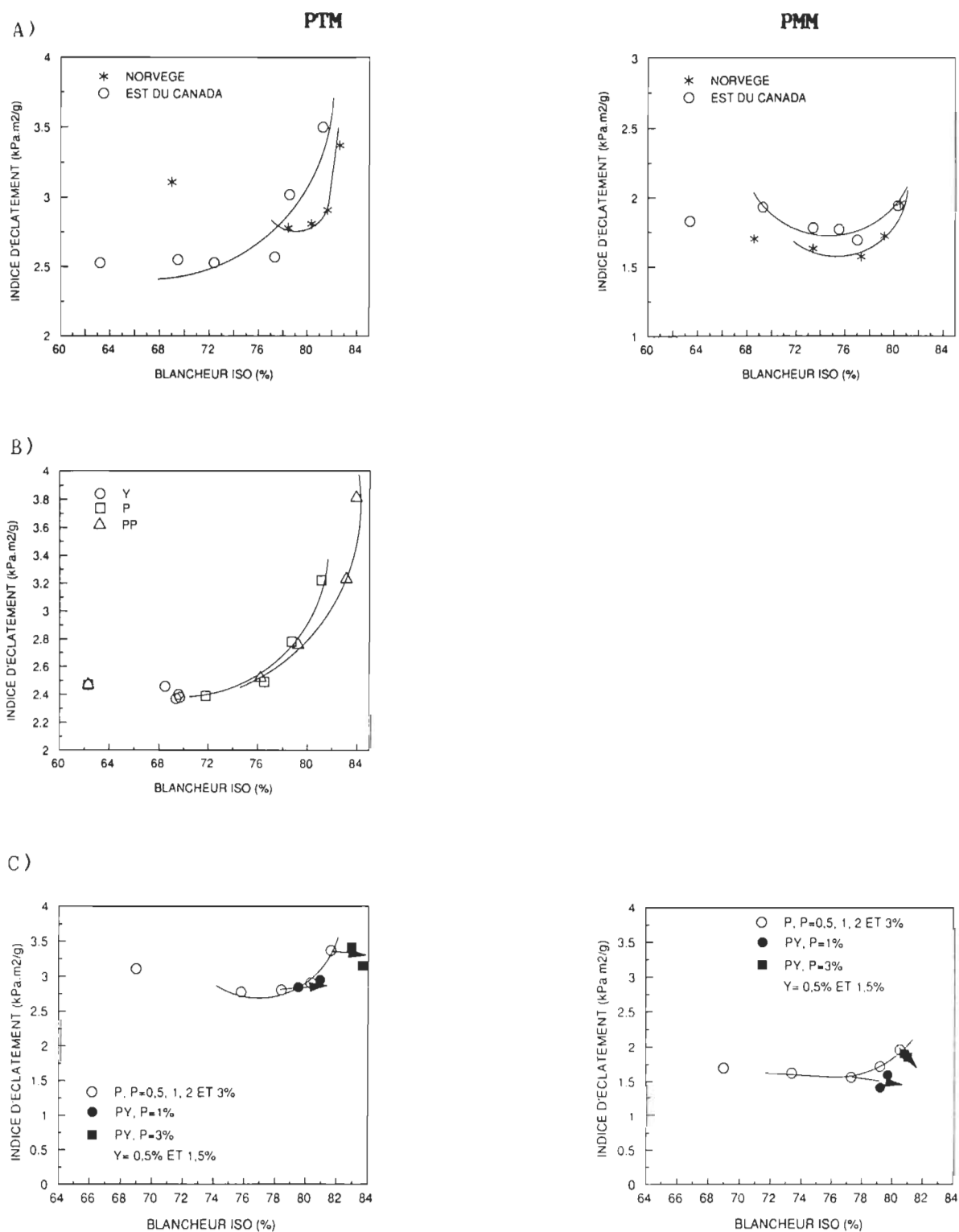


Figure 4.70 Relation entre l'indice d'éclatement et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY

L'abaissement des propriétés pour de faibles charges d'alcalinité, jusqu'à une valeur minimale, s'explique par la diminution de la proportion de fines. L'augmentation subséquente de ces propriétés implique que la perte de fines peut être largement compensée par l'assouplissement des fibres, suite à la présence d'une charge plus importante en hydroxyde de sodium. Cet assouplissement de fibres implique alors un meilleur contact entre ces dernières (augmentation des liaisons fibres à fibres), provoquant une amélioration de ces propriétés de résistance.

Concernant l'effet du stade à l'hydrosulfite de sodium sur la longueur de rupture des pâtes blanchies, on remarque que cette propriété subit une baisse d'environ 0,5 point lorsque ce stade est appliqué après un stade de blanchiment au peroxyde d'une pâte PTM (C). Cependant, l'hydrosulfite de sodium appliqué en un stade (B), ou en second stade de la séquence PY d'une pâte PMM (C) ne modifie pas la propriété de longueur de rupture. L'indice d'éclatement ne subit aucune modification importante par le blanchiment à l'hydrosulfite, peu importe le type de pâte utilisé (B) et (C).

Des comportements différents, selon les pâtes et procédés de blanchiment, sont observés dans le cas de l'indice de déchirure, laquelle est reliée principalement à la longueur des fibres.

La pâte PTM de l'est du Canada (A et B) est plus sensible à l'augmentation de l'alcalinité. Une diminution importante de l'indice de déchirure est notée lorsque ces pâtes sont blanchies au peroxyde d'hydrogène. Un abaissement de l'ordre de 2 à 12% a été remarqué à une blancheur de 81% ISO

par rapport à la pâte écrue. L'étude de Kouk, Meyrant et Dodson⁽⁶⁶⁾ démontre un abaissement de cette propriété au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène. Dans le cas des pâtes de Norvège, PTM et PMM, l'indice de déchirure ne semble subir aucune perte importante et ce, peu importe le procédé de blanchiment. Seulement une augmentation de cette propriété fut obtenue pour la pâte PMM de l'Est du Canada. Une hausse de l'ordre de 15% des propriétés a été remarquée, par rapport à la pâte écrue, pour une blancheur de 81% ISO. Une augmentation de cette propriété a aussi été remarquée par Moldenius⁽⁶⁵⁾.

Le procédé de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium, qu'il soit réalisé en un stade (Y) ou dans le second stade (PY), ne semble causer aucune tendance significative de l'indice de déchirure des pâtes blanchies.

Propriétés optiques des pâtes

Les figures 4.72 à 4.74 représentent l'effet du blanchiment au peroxyde d'hydrogène sur les propriétés optiques des pâtes. On remarque un abaissement du coefficient d'absorption, du coefficient de diffusion et de l'opacité avec l'augmentation de la blancheur et ce, peu importe le procédé de mise en pâte.

Avec un blanchiment au peroxyde d'hydrogène, le coefficient d'absorption pour les pâtes PTM et PMM diminue proportionnellement avec l'augmentation de la blancheur.

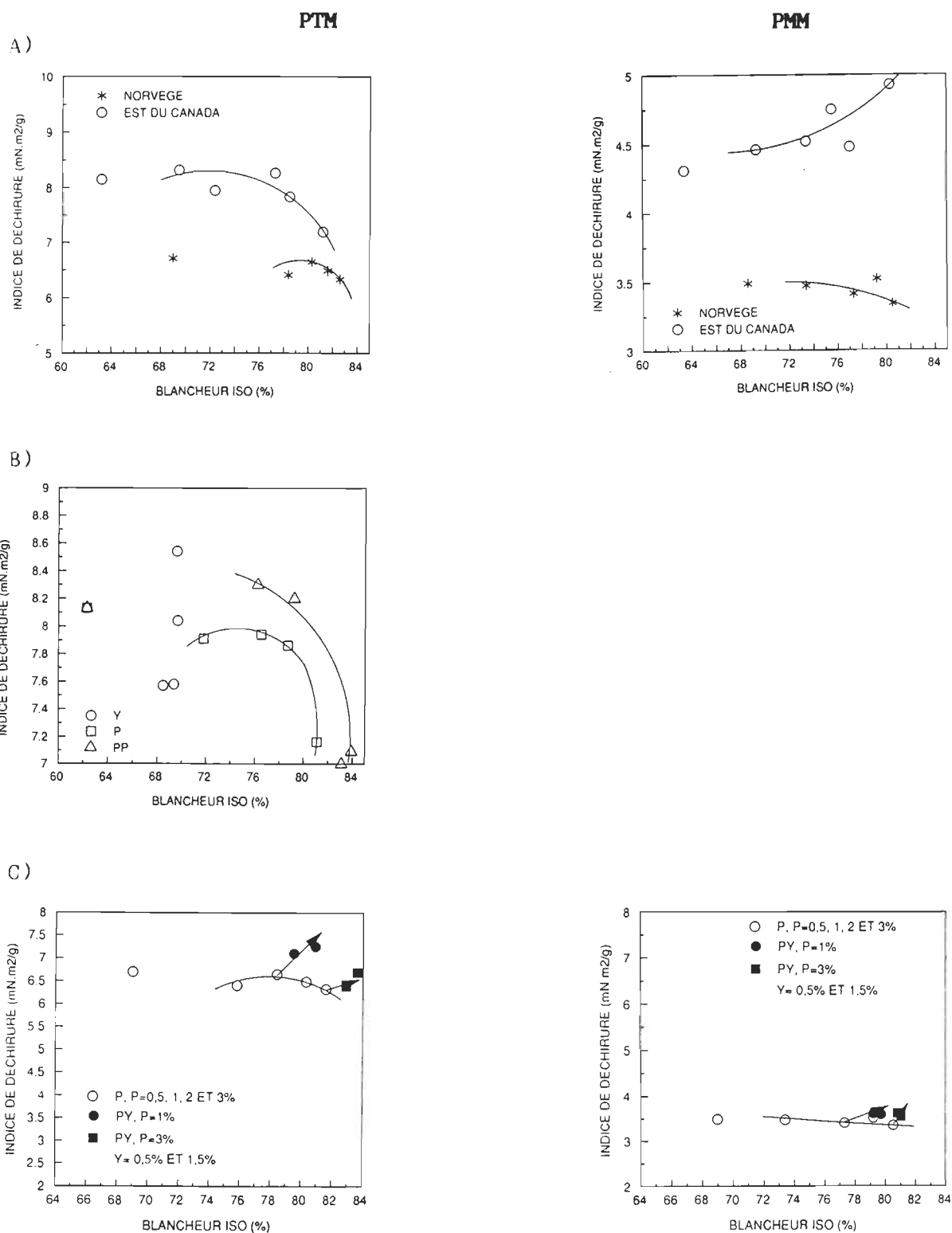


Figure 4.71 Relation entre l'indice de déchirure et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY

Le coefficient de diffusion de ces pâtes suit la même tendance, où pour une blancheur inférieure à 77%, les valeurs demeurent stables, à un plus haut niveau de blancheur, il se produit un abaissement plus important de ces propriétés. La perte d'opacité, suite au blanchiment au peroxyde, semble être différente selon la provenance de la pâte. La pâte de l'est du Canada (A et B) subit une perte d'opacité proportionnelle à l'augmentation de l'alcalinité, tandis que pour la pâte de Norvège (A et C), la perte d'opacité semble plutôt exponentielle.

Après le blanchiment, la dissolution des fines et l'assouplissement des fibres par la soude caustique, entraîne de meilleures liaisons entre les fibres (amélioration de la cohésion interne de la feuille), d'où moins de surfaces libres. Plus les fibres sont rapprochées, moins il y a d'espaces libres et plus la lumière est réfléchie d'une façon ordonnée, ce qui cause une diminution des coefficients de diffusion et d'absorption. L'opacité décroît également en fonction de la blancheur, probablement suite à l'éclaircissement de la pâte par le blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à une diminution du coefficient de diffusion.

Suite au blanchiment à l'hydrosulfite de sodium (B et C), on observe un abaissement du coefficient d'absorption et de l'opacité avec l'augmentation de la blancheur, sauf lorsqu'appliqué après une charge de 3% de peroxyde (à un haut niveau de blancheur). L'éclaircissement de la pâte par l'amélioration de la blancheur et de la propreté de la pâte peuvent expliquer la diminution de ces propriétés. Tel que mentionné auparavant, le blanchiment à l'hydrosulfite ne cause pas de modifications au niveau des

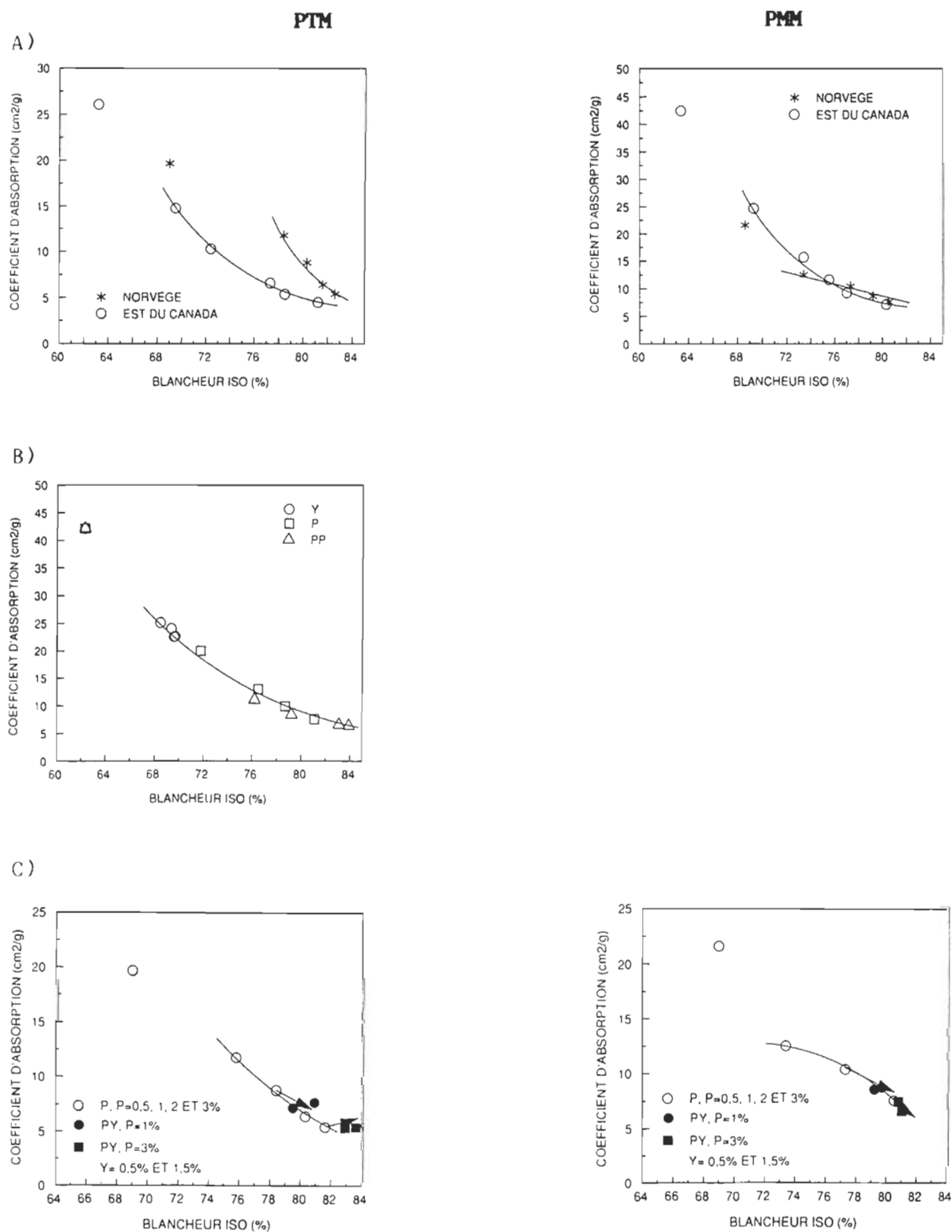


Figure 4.72 Relation entre le coefficient d'absorption et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY

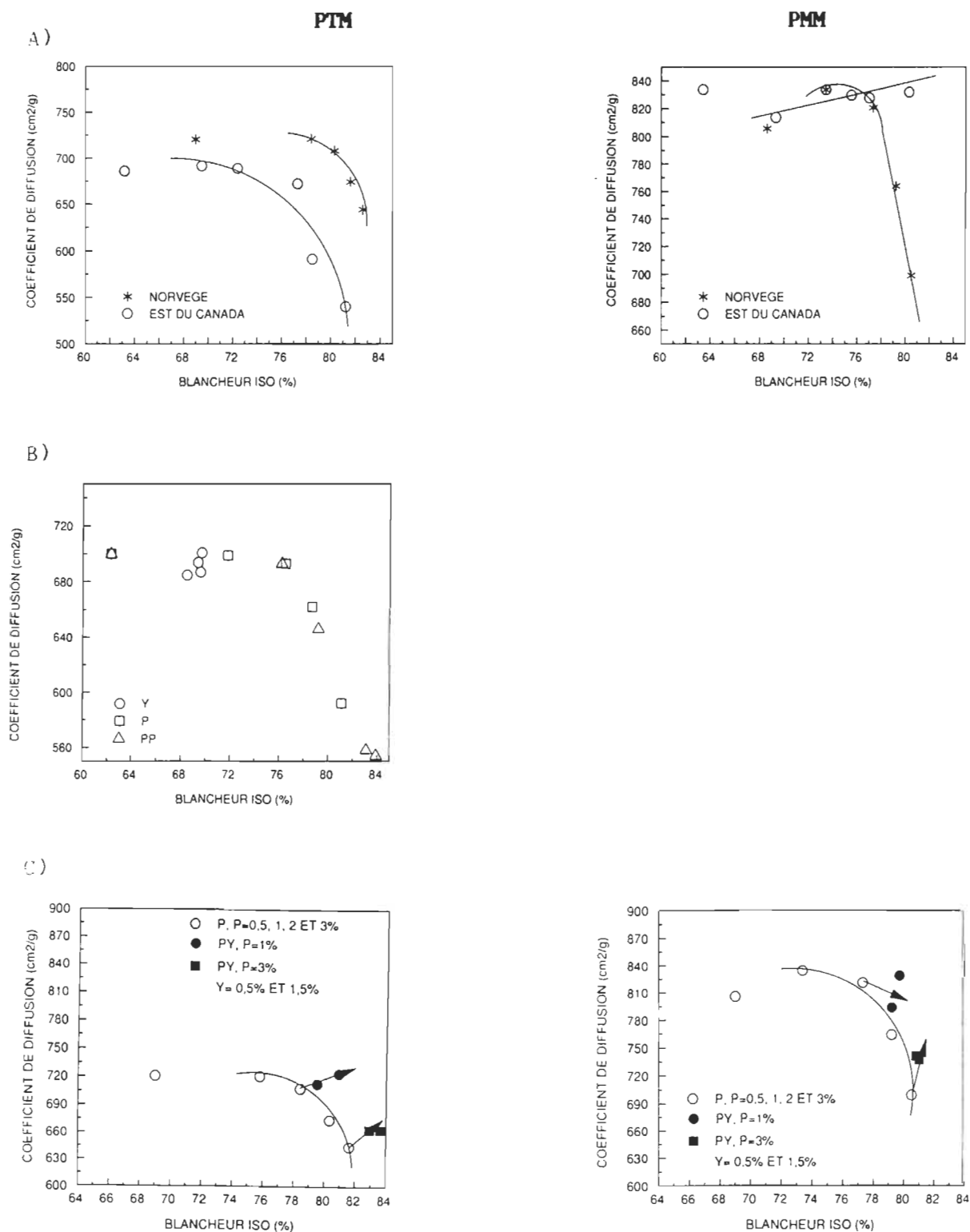


Figure 4.73 Relation entre le coefficient de diffusion et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY

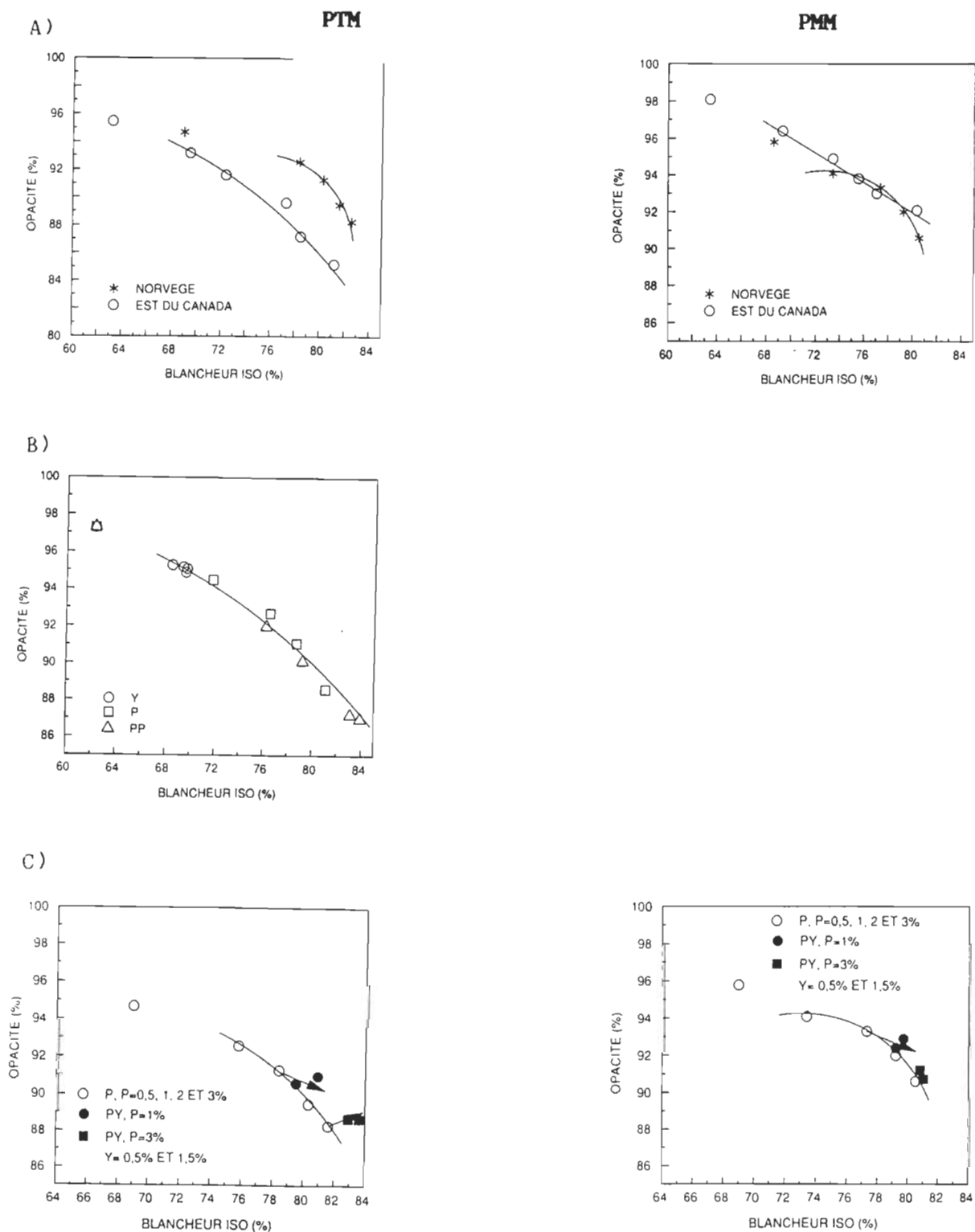


Figure 4.74 Relation entre l'opacité et la blancheur finale pour différentes pâtes PTM et PMM, sous les procédés de blanchiment Y, P, PP et PY

propriétés physiques déjà acquises des fibres. Ce procédé n'étant pas alcalin, aucune modification de la structure de la fibre et de la structure de la feuille (surface) contribue à maintenir le coefficient de diffusion.

En résumé, le blanchiment au peroxyde d'hydrogène de pâtes PTM et PMM, a peu d'effet sur l'indice d'égouttage des pâtes, maintient et provoque une augmentation des propriétés de résistance des pâtes (longueur de rupture et indice d'éclatement) pour de faibles charges (1-2%) et de hautes charges (3-5%) de peroxyde d'hydrogène respectivement, cause une diminution du volume spécifique et des propriétés optiques des pâtes blanchies. Les mêmes tendances pour la pâte PTM ont été soulignées par Kouk⁽⁶⁶⁾, où pour une faible charge de peroxyde d'hydrogène avec une alcalinité totale optimale, il n'y a pas de variations significatives de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement. Cependant, pour une charge de peroxyde d'hydrogène de 4%, les propriétés de résistances sont augmentées considérablement, et l'augmentation est fonction du taux d'alcalinité.

Les mêmes conclusions ont été observées pour les propriétés optiques, où plus le traitement de blanchiment est sévère, plus les propriétés optiques sont à la baisse avec l'augmentation de la charge en alcalinité. La diminution du volume spécifique a également été observée par Moldénus⁽⁶⁵⁾.

L'augmentation de la charge de peroxyde d'hydrogène contribue à l'augmentation de la densité, laquelle est l'inverse du volume spécifique. De plus, la résistance à la traction, laquelle est proportionnelle à la longueur de rupture, demeure inchangée jusqu'à environ 2% puis augmente pour

des charges supérieures en peroxyde d'hydrogène, tout comme les résultats obtenus le démontrent. Les gains ou les diminutions au niveau des propriétés de résistance et les diminutions au niveau des propriétés optiques sont fonction de la charge en soude caustique.

Le blanchiment à l'hydrosulfite de sodium n'a pas d'effet sur les propriétés papetières, à l'exception de certaines propriétés optiques. Le coefficient d'absorption de la lumière et l'opacité diminuent suite à un blanchiment à l'hydrosulfite de sodium.

4.5.2. Propriétés de mélanges des pâtes blanchies (Pâte PTM/PMM d'épinette de Norvège)

Cette section consiste plus particulièrement à démontrer l'effet de différents mélanges en ratio, d'une pâte PMM et PTM, sur la réponse au blanchiment, sur les propriétés papetières des pâtes écruës et leurs variations au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en un stade.

Effet de mélanges sur les propriétés papetières (Pâtes non-blanchies)

Les propriétés papetières en fonction de la proportion de pâte PTM et PMM sont illustrées aux figures 4.75 et 4.76. On remarque que les propriétés de résistance (figure 4.75) augmentent avec la proportion de pâte PTM, cette dernière possédant de meilleures propriétés de résistance.

Les propriétés optiques de la pâte PMM sont supérieures à la pâte PTM et décroissent avec l'augmentation de la proportion de pâte PTM dans le mélange

(figure 4.76). La présence d'une grande quantité de fines contribue à améliorer la surface de la feuille par le remplissage des pores dans la PMM. Une légère diminution de l'opacité caractérise aussi l'augmentation de la proportion de pâte PTM dans le mélange.

Effet du blanchiment au peroxyde d'hydrogène sur les propriétés papetières des différents mélanges de pâte PTM et PMM

Une comparaison de la réponse des différents mélanges, au point de vue de l'effet du blanchiment sur les propriétés papetières, est réalisée dans cette section.

La figure 4.77 représente l'effet du blanchiment au peroxyde d'hydrogène sur l'indice d'égouttage, on remarque que le blanchiment de pâtes, possédant une indice d'égouttage de 50 ml environ, n'a pas d'effet sur cet indice d'égouttage. A de hautes blancheurs (>80% iso), l'indice d'égouttage diminue de 1 à 4 ml selon le mélange de pâte, ce qui est peu significatif compte tenu de la précision obtenue lors des mesures.

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène réduit le volume spécifique des pâtes (figure 4.78). Plus la blancheur est élevée, plus cela implique une charge élevée en soude caustique, laquelle est responsable de cet effet.

Inversement, les propriétés de résistance, comme la longueur de rupture et l'indice d'éclatement, augmentent avec la blancheur des pâtes⁽⁶⁶⁾ (figure 4.79). Cependant, à de faibles charges en peroxyde d'hydrogène (<1,5%), les propriétés de résistance de la pâte blanchie sont inférieures aux propriétés de la pâte initiale pour l'ensemble des mélanges.

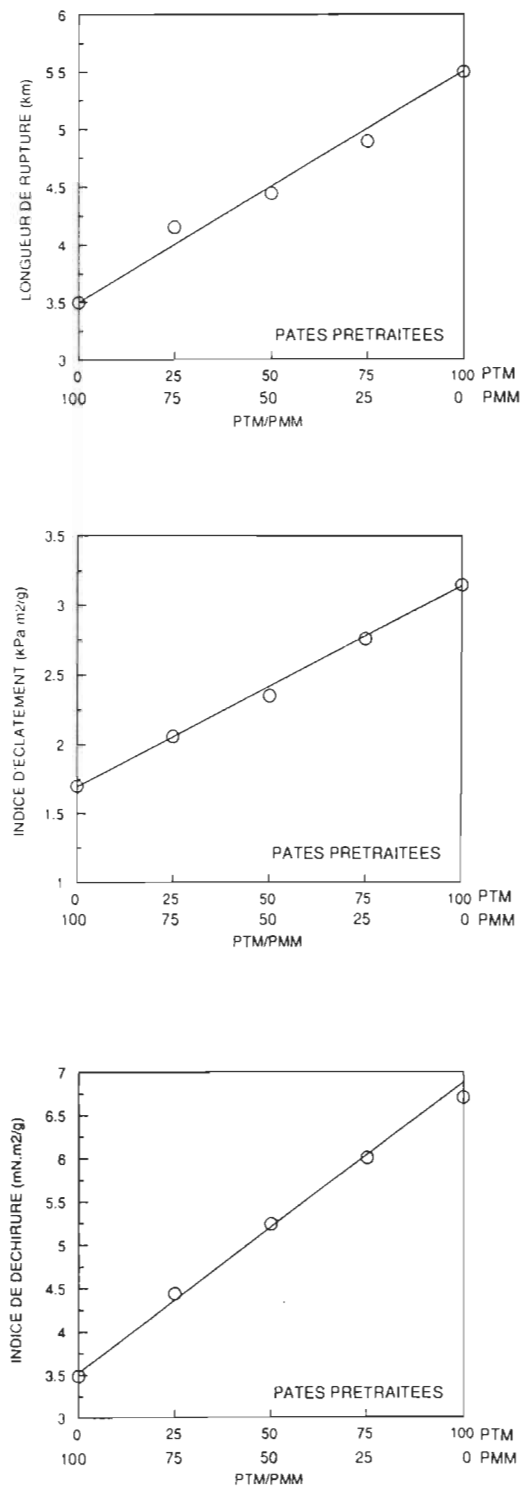


Figure 4.75 Relation entre les propriétés de résistance des pâtes écrues et les ratios de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège

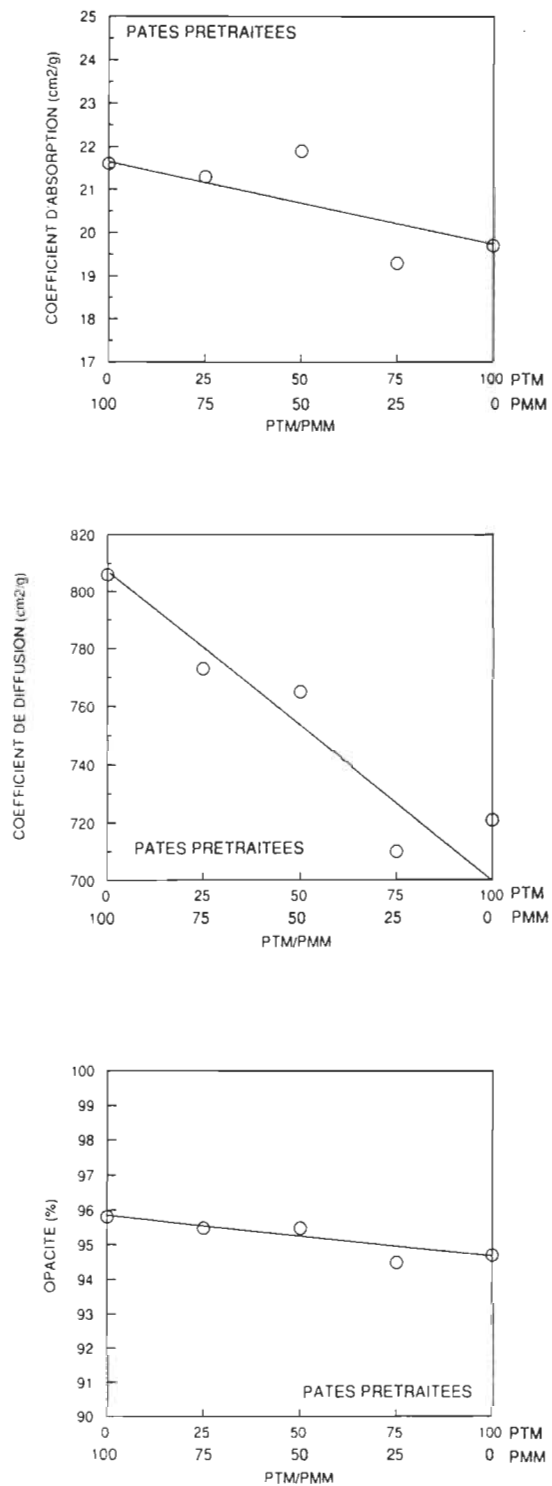


Figure 4.76 Relation entre les propriétés optiques des pâtes écruées et les ratios de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège

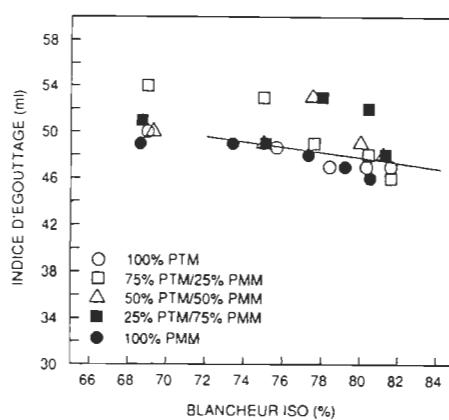


Figure 4.77 Relation entre l'indice d'égouttage et la blancheur finale, pour des mélanges de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège

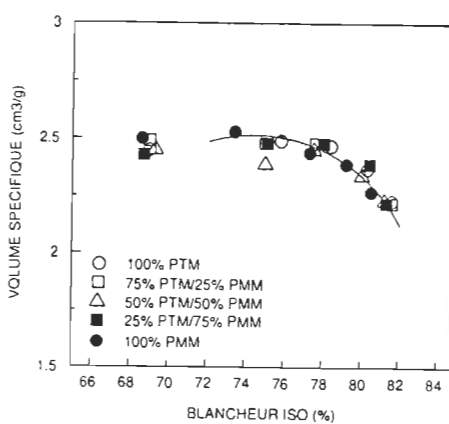


Figure 4.78 Relation entre le volume spécifique et la blancheur finale, pour des mélanges de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège

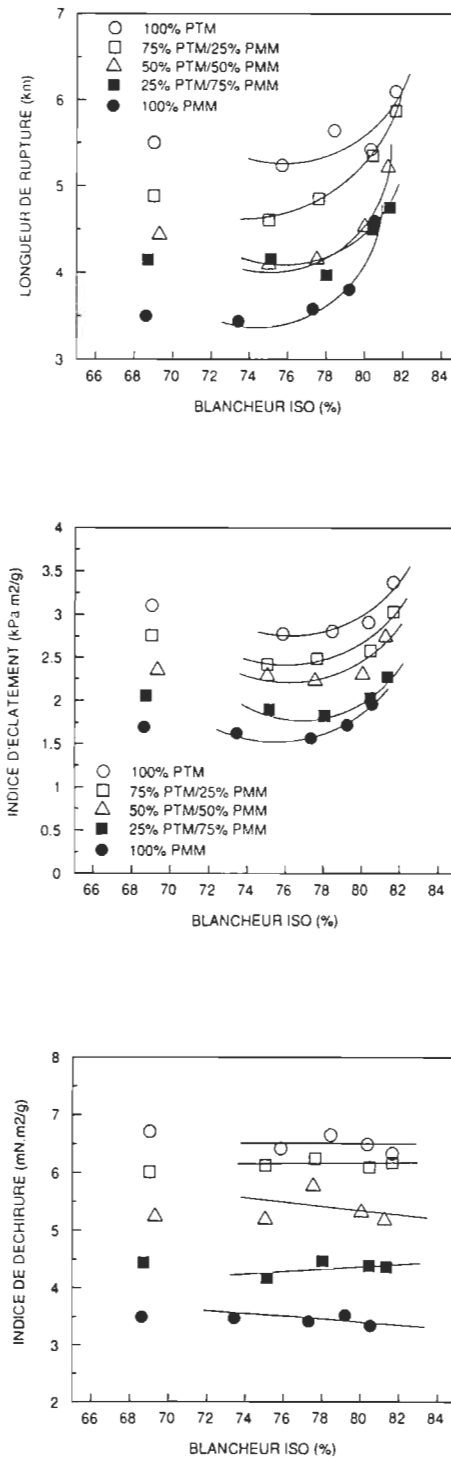


Figure 4.79 Relation entre les propriétés de résistance des pâtes blanchies et la blancheur finale, pour des mélanges de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège

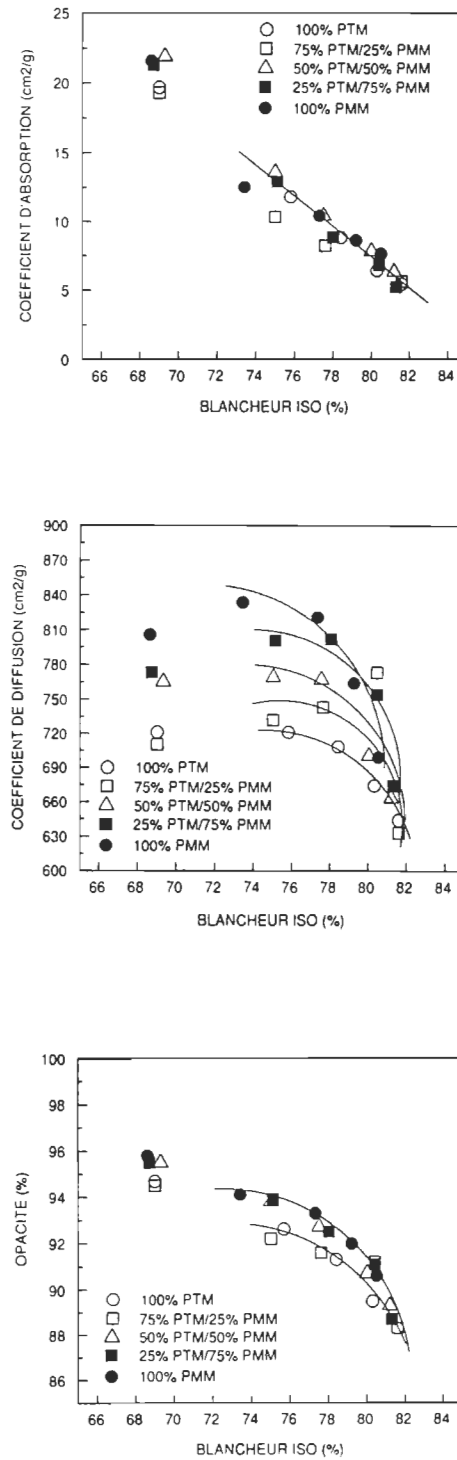


Figure 4.80 Relation entre les propriétés optiques des pâtes blanchies et la blancheur finale, pour des mélanges de pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège

Tel que mentionné, le blanchiment cause une dissolution des fines, laquelle entraîne une baisse des propriétés de résistance. Puis le phénomène est contré par la suite par l'assouplissement des fibres à des charges supérieures à 1,5%, laquelle implique des charges plus élevées en NaOH. L'effet est cependant beaucoup moins prononcé pour les mélanges contenant une grande quantité de pâte PMM (>50%). Donc, ces mélanges de pâte obtiennent une meilleure augmentation des propriétés par rapport à la pâte initiale.

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène ne modifie pas l'indice de déchirure des pâtes originales et des mélanges de pâtes blanchies (figure 4.79).

La figure 4.80 représente les propriétés optiques des différents mélanges en fonction de la blancheur. Le coefficient d'absorption de la lumière, le coefficient de diffusion et l'opacité décroissent en fonction de la blancheur pour les mêmes raisons que précédemment (section 4.5.1). La dissolution des fines et l'assouplissement des fibres entraînent de meilleures liaisons dans la feuille d'où moins de surfaces libres.

4.6. Considérations environnementales sur les effluents du stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Une évaluation environnementale a été réalisée pour suivre le comportement de la DCO et des solides dissous par l'augmentation de la charge en produits chimiques de blanchiment. Des lavages similaires à Wong⁽⁶¹⁾ ont été effectués sur les pâtes PMM et PTM, après l'étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, afin de déterminer la contribution en DCO et en solides dissous.

Les résultats sont présentés au tableau 4.13 pour les différentes charges de peroxyde d'hydrogène.

Suite aux résultats obtenus, la figure 4.81 illustre l'augmentation de la DCO et des solides dissous en fonction de l'alcalinité totale (contenu en NaOH) et de la blancheur respectivement. On remarque que la charge en DCO et en SD varie linéairement en fonction du taux d'alcalinité.

Les résultats montrent que, pour les pâtes PTM et PMM, il n'y a pas de différence dans la mesure de DCO et de SD, laquelle a aussi été confirmée par Stenberg et Norberg⁽⁶⁷⁾. L'effet de l'augmentation de la DBO et de la DCO, avec l'augmentation de la charge en NaOH, a aussi été rapportée par Kouk, Meyrant & Dodson⁽⁶⁶⁾.

La charge en DCO et en SD augmente avec la blancheur (figure 4.82). Une blancheur plus élevée implique nécessairement une plus forte charge de peroxyde d'hydrogène et en soude caustique, lesquels entraînent une plus grande quantité de produits chimiques inorganiques, une dissolution des hémicelluloses et une extraction de composés organiques (acides gras, matières extractibles, etc...) contenus dans la pâte.

	Solides dissous (kg/TMS)	DCO (kg/TMS)
Filtrat		
PMM	14,36	15,55
PTM	7,93	8,59
Pâte		
<u>100% PTM</u>		
0,5% H_2O_2	19,10	16,64
1% H_2O_2	30,95	27,15
2% H_2O_2	48,05	34,49
3% H_2O_2	70,45	53,12
<u>100% PMM</u>		
0,5% H_2O_2	20,13	22,37
1% H_2O_2	30,23	29,79
2% H_2O_2	50,62	45,28
3% H_2O_2	69,33	52,88

Tableau 4.13 Résultats bruts de la DCO et des solides dissous des pâtes PTM et PMM écruës et blanchies

Tous ces produits contribuent à l'augmentation des solides dissous et de la DCO des effluents résiduels.

En résumé, le blanchiment au peroxyde d'hydrogène contribue à augmenter le contenu de la pâte en solides dissous et en DCO.

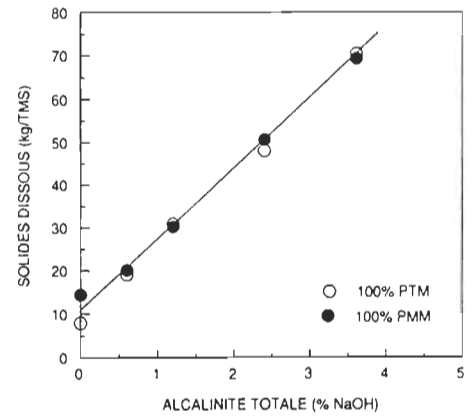
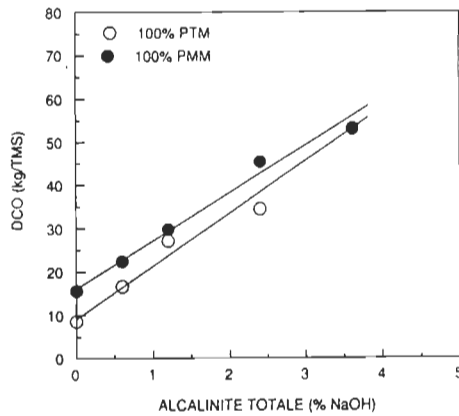


Figure 4.81 Relation entre la demande chimique en oxygène (DCO) et les solides dissous (SD) des pâtes blanchies et l'alcalinité totale appliquée, pour une pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège

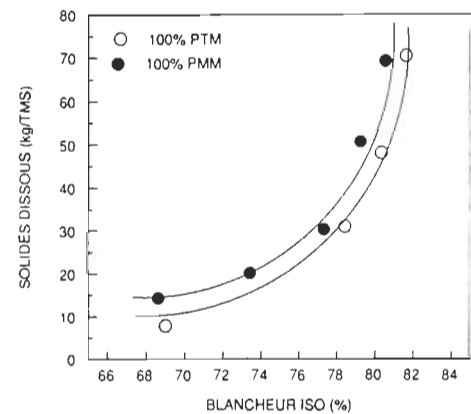
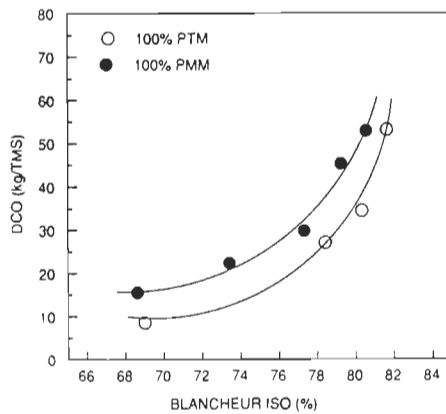


Figure 4.82 Relation entre la demande chimique en oxygène (DCO) et les solides dissous (SD) des pâtes blanchies et la blancheur finale, pour une pâte PTM et PMM d'épinette de Norvège

5. CONCLUSION

Notre étude avait comme objectif:

- A) L'optimisation de certaines variables de blanchiment pour les pâtes mécaniques et chimico-mécaniques (le lavage de la pâte avant blanchiment, la consistance de blanchiment, le pH de neutralisation de la pâte blanchie et l'alcalinité de la liqueur de blanchiment);
- B) Déterminer la ou les séquences les plus performantes;
- C) Déterminer les propriétés papetières des pâtes blanchies avec différents procédés.

Les comparaisons entre les procédés de blanchiment en un ou deux stades ont été effectuées principalement en termes de blancheur ISO, de coordonnées de couleur L^* et b^* , de données d'effluents (DCO, SD), de coûts de blanchiment et des propriétés papetières.

A) L'optimisation de certaines variables de blanchiment pour les pâtes mécaniques et chimico-mécaniques

1. L'importance du lavage de la pâte avant blanchiment

- Pâte PCTM/PMM d'une usine de l'est du Canada (Usine possédant un système ouvert d'eau blanche)

L'augmentation de l'efficacité de lavage du prétraitement des pâtes, pour un mélange de pâtes PCTM/PMM de sapin/épinette d'une usine de l'est du Canada, ne donne pas d'augmentation du gain de blancheur. On conclut que cette pâte provient d'une usine dont l'apport en eau fraîche est très

important. L'effet des contaminants sur le blanchiment au peroxyde d'hydrogène ne pouvant être visualisé.

- Pâte PTM d'une mexicaine (Usine possédant un système très fermé d'eau blanche)

La même étude a été effectuée sur une pâte PTM de pin d'une usine mexicaine, laquelle possède un système très fermé d'eau blanche. L'apport en eau fraîche de l'usine étant contrôlé, on a obtenu que l'augmentation de l'efficacité de lavage permet d'améliorer la stabilisation de la liqueur de blanchiment au peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, la blancheur de la pâte finale se trouve améliorée.

Donc, plus le circuit d'eau blanche est fermé, plus la concentration en solides dissous organiques et inorganiques est élevée, ce qui entraîne des problèmes importants pour le respect de la qualité du produit fini, et d'autant si on doit blanchir cette pâte.

- Simulation de la fermeture du circuit d'eau blanche (Pâte PCTM générée à l'usine pilote du CRPP)

Une simulation pour réduire la quantité d'eau fraîche en usine a permis de constater l'effet de cette dernière sur le rendement du blanchiment. On a remarqué que le seul fait de réduire la consommation d'eau fraîche de 50 à 18 m³/TMS entraîne un abaissement de blancheur de 1 à 6 points. Pour les usines de pâtes blanchies qui voudraient restreindre leur consommation d'eau, elles devront augmenter l'efficacité de lavage de leur pâte avant blanchiment, afin de réduire les solides dissous sur le blanchiment au peroxyde d'hydrogène et l'augmentation des coûts de blanchiment associés à

cet effet.

2. Effet de la consistance de blanchiment

Au niveau des variables affectant les coûts de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, la consistance de blanchiment est d'une grande importance. Le blanchiment à haute consistance permet des gains plus importants de blancheur qu'à moyenne consistance. On a déterminé que le blanchiment à haute consistance permet une réduction très substantielle des coûts de blanchiment de l'ordre de 10 à 40\$/TMS en plus de permettre d'augmenter la blancheur maximale de l'ordre de 1,3 à 1,8%.

Nos résultats démontrent que contrairement à la relation de Moldénus qui prédit que lorsque la consistance augmente, la blancheur s'accroît avec l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène en solution, nos gains de blancheur sont faibles pour le blanchiment à 30% par rapport à 25% de consistance. En pratique, on est limité par l'équipement de mélange, lequel au-dessus d'une consistance limite ne peut pas fonctionner sans affecter l'efficacité de mélange. L'augmentation de blancheur est alors masquée par l'abaissement de l'efficacité de mélange.

En effet, plus la consistance est élevée, plus il est difficile de réaliser un mélange homogène de la liqueur avec la pâte d'une manière mécanique. La présence d'un plateau de blancheur avec l'augmentation de la consistance est donc reconnue.

3. pH de neutralisation de la pâte blanchie

La neutralisation de la pâte après blanchiment au peroxyde d'hydrogène est importante pour assurer une stabilité de la blancheur finale.

La première étude consistait à comparer l'effet du pH de neutralisation sur la blancheur, en utilisant le métabisulfite de sodium. On a démontré que la neutralisation à pH 5,5 permet des gains supplémentaires de blancheur de 0,5 à 1 point par rapport à la neutralisation à pH 7,0.

Dans le but d'appuyer ces résultats, une autre série d'expériences a été conduite sur un autre type de pâte, avec dans ce cas-ci, l'essai d'autres agents neutralisants (acide sulfurique et acide sulfureux). On a constaté dans cette étude, que la neutralisation à un pH de 5,5 permet également une blancheur finale plus importante qu'à pH 7,0, et ce, peu importe l'agent neutralisant impliqué.

La neutralisation à pH 5,5 avec le métabisulfite de sodium est le plus efficace. L'acide sulfureux et l'acide sulfurique possèdent les mêmes gains de blancheur. A pH 7,0, l'acide sulfureux est plus efficace, suivi de l'acide sulfurique et du métabisulfite de sodium.

En résumé,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \text{H}_2\text{SO}_3 \geq \text{H}_2\text{SO}_4$ pH 5,5 (Blancheur ISO)

$\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pH 7,0 (Blancheur ISO).

4. Alcalinité optimale de la liqueur de blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Les nouvelles tendances sur l'optimisation des procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène font mention d'un contrôle sur le taux d'alcalinité de la liqueur de blanchiment au lieu d'un contrôle de pH.

On a donc évalué ce ratio $A.T./H_2O_2$ sur une pâte PCTM de tremble pour laquelle des expériences subséquentes étaient envisagées. Pour des additions de peroxyde d'hydrogène de 1, 4 et 8%, les ratios $NaOH/H_2O_2$ déterminés sont 1,5, 1,2 et 1,0 respectivement. L'augmentation de la charge en hydroxyde de sodium jusqu'à un niveau optimal permet des gains substantiels de blancheur de 1,3 à près de 3 points de blancheur supplémentaires. Malgré l'augmentation de l'alcalinité, le rendement de blanchiment demeure au-dessus de 95%.

B) Comparaison des séquences de blanchiment

Les séquences de blanchiment, impliquant un stade à haute consistance, ont été déterminées comme supérieures aux séquences de blanchiment à moyenne consistance. La comparaison des procédés de blanchiment à haute consistance a été effectuée avec P (HC), PP (MC-HC) et PY (HC-MC).

On a déterminé que pour obtenir une blancheur entre 80 et 83%, l'ordre croissant des coûts de blanchiment est le suivant: PY (HC-MC) < PP (MC-HC) < P (HC). La séquence PY permet de réduire les coûts de blanchiment de 10 à 50\$/TMS pour atteindre une blancheur située entre 80 et 83% ISO. De plus, on remarque que seule la séquence PY permet d'atteindre une blancheur maximale supérieure à 84%.

Au niveau de la teinte jaune (b^*) pour une blancheur donnée, l'ordre suivant des séquences a été obtenu: PP (MC-HC) < P (HC) < PY (HC-MC). Le stade de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium de la séquence PY permet d'améliorer le gain de blancheur, mais ne contribue pas à réduire la teinte jaune aussi efficacement que le peroxyde d'hydrogène.

En terme de la luminosité (L^*), la combinaison peroxyde - hydrosulfite permet les meilleurs résultats, et l'ordre suivant est obtenu:

PY (HC-MC) > P (HC) > PP (MC-HC).

Nos résultats nous permettent de conclure que la séquence en deux stades, impliquant le peroxyde d'hydrogène au premier stade et l'hydrosulfite de sodium dans le second stade, est le procédé le plus efficace de blanchiment.

Lavage interstade - PY

La séquence PY, laquelle a été réalisée sans lavage interstade, a été déterminée la meilleure séquence. Ensuite, on a tenté d'améliorer encore plus cette séquence par l'étude de l'effet de différents traitements interstades de lavage et de neutralisation. Les scénarios suivants ont été évalués:

- Sans lavage interstade:

Blanchiment au peroxyde d'hydrogène, dilution à 12%, neutralisation à pH 5,5 avec le métabisulfite de sodium, dilution à 10%, blanchiment à l'hydrosulfite de sodium.

- Lavage interstade (1):

Blanchiment au peroxyde d'hydrogène, dilution à 4%, neutralisation à pH 5,5 avec le métabisulfite de sodium, pressage à 40%, dilution à 10%, ajustement de pH à 5,5, blanchiment à l'hydrosulfite de sodium.

- Lavage interstade (2):

Blanchiment au peroxyde d'hydrogène, dilution à 4%, pressage à 40%,

dilution à 12%, neutralisation à pH 5,5 avec le métabisulfite de sodium, dilution à 10%, blanchiment à l'hydrosulfite de sodium.

La comparaison du traitement intertade 1 en fonction du traitement sans lavage a révélé que ce type de lavage interstade, avec neutralisation du peroxyde d'hydrogène résiduel avant lavage, cause un abaissement de blancheur de l'ordre de 0,5 à 1,5 point par l'enlèvement de l'agent neutralisant au cours du lavage. Le type de lavage interstade (2), avec lavage suivi d'une neutralisation du peroxyde résiduel, donne les mêmes résultats de blancheur que le procédé sans lavage interstade, l'agent neutralisant étant conservé dans la pâte durant le stade à l'hydrosulfite de sodium. En fait, l'hypothèse retenue suite à cette étude est que les stabilisants du blanchiment au peroxyde d'hydrogène et l'agent neutralisant contribuent à l'amélioration du gain de blancheur du stade de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium.

G) Variations des propriétés papetières au cours du blanchiment

Dans le but de compléter cette étude, l'effet du blanchiment sur les propriétés papetières des pâtes a été évalué. Les tableaux 5.1 et 5.2 suivants résument les différentes tendances des propriétés usuelles pour une pâte PTM de sapin/épinette de l'Est du Canada et PTM d'épinette de Norvège, respectivement en fonction des différents procédés de blanchiment.

Le blanchiment avec des séquences impliquant au moins un stade au peroxyde d'hydrogène permet d'améliorer les propriétés de résistances des pâtes (longueur de rupture et indice d'éclatement) dans le cas de traitement de mise en pâte insuffisant ou limité, comme la pâte PTM de sapin/épinette de

l'Est du Canada. Les propriétés optiques (opacité, coefficients de diffusion et d'absorption) sont cependant abaissées par le blanchiment.

Pâte PTM de l'Est du Canada	Procédés de blanchiment			
	Pâte écrue	Y (Y=1%)	P (HC)	PP (MC-HC)
Indice d'égouttage (mL)	73	76 (+4,1)	73 (+0,0)	73 (+0,0)
Vol. spécifique (cm ³ /g)	2,74	2,78 (+1,4)	2,42 (-11,7)	2,47 (-9,9)
Longueur de rupture (km)	4,41	4,34 (-1,6)	4,94 (+12,0)	4,74 (+7,5)
Ind. d'éclatement (kPa.m ² /g)	2,47	2,37 (-4,0)	2,98 (+20,6)	2,86 (+15,8)
Ind. de déchirure (mN.m ² /g)	8,1	7,6 (-6,2)	7,6 (-6,2)	8,1 (+0,0)
Coeff. d'absorption (cm ² /g)	42,2	24,1 (-42,9)	9,0 (-78,8)	8,3 (-80,3)
Coeff. de diffusion (cm ² /g)	700	694 (-0,9)	640 (-8,6)	650 (-7,1)
Opacité (%)	97,3	95,2 (-2,2)	90,3 (-7,2)	89,7 (-7,6)
Blancheur ISO (%)	62,3	69,4 (+7,1)	80,0 (+17,7)	80,0 (+17,7)

Tableau 5.1 Propriétés papetières des pâtes (et pourcentage de déviation par rapport à la pâte écrue) des pâtes blanchies avec les différents procédés

Pour une pâte d'épinette de Norvège, laquelle possède des propriétés de résistance supérieure à la précédente, on n'observe aucune amélioration des propriétés de résistance avec les procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène et peroxyde-hydrosulfite, en dépit du gain de blancheur.

L'hydrosulfite de sodium ne fait que maintenir les propriétés déjà acquises des pâtes avant ce stade.

Pâte PTM de Norvège	Pâte écrue	Procédés de P (P=2%)	Blanchiment PY (P=2%) (Y=0,5%)
Indice d'égouttage (mL)	50	47 (-6,0)	55 (+10,0)
Vol. spécifique (cm ³ /g)	2,45	2,47 (+0,8)	2,45 (+0,0)
Longueur de rupture (km)	5,50	5,64 (+2,5)	5,04 (-8,4)
Ind. d'éclatement (kPa.m ² /g)	3,11	2,81 (-9,6)	2,85 (-8,4)
Ind. de déchirure (mN.m ² /g)	6,71	6,65 (-8,9)	7,11 (+6,0)
Coeff. d'absorption (cm ² /g)	19,7	8,8 (-55,3)	7,2 (-63,5)
Coeff. de diffusion (cm ² /g)	721	708 (-1,8)	713 (+1,1)
Opacité (%)	94,7	91,3 (-3,6)	90,6 (-4,3)
Blancheur ISO (%)	69,0	80,3 (+11,3)	81,7 (+12,7)

Tableau 5.2 Propriétés papetières des pâtes (et pourcentage de déviation par rapport à la pâte écrue) des pâtes blanchies avec les différents procédés

REFERENCES

1. Leduc, C., "Blancheur et couleur des pâtes chimico-thermomécaniques: une comparaison de séquences de blanchiment oxydantes et réductrices en plusieurs stades et l'effet de colorant et d'azureur optique", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, Trois-Rivières, (avril 1990).
2. Gagné, C., "Blanchiment des Pâtes Mécaniques et Chimico-thermomécaniques", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières (1988).
3. Burton, J.T., Edwards, L.L., "Improving Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp: The Effect of Silicate Dose and other Additives", CPPA Western & Pacific Conference, 1-7, (1986).
4. Gupta, V.N., "Carbonyl Chromophores in Eastern Canadian Groundwood", Pulp and Paper Magazine of Canada, 73 (6), 71-77, (1972).
5. Gellerstedt, G., Agnemo, R., "The Reactions of Lignin with Alkaline Hydrogen Peroxide Part III. The Oxydation of Conjugated Carbonyl Structures", Acta Chemica Scandinavia, 34 (4), 275-280, (1980).
6. Bailey, C.W., Dence, C.W., "Reactions of Alkaline Hydrogen Peroxide with Softwood Lignin Model Compounds, Spruce Milled-Groundwood Lignin and Spruce Groundwood", Tappi, 52 (3), 491-500, (1969).
7. Andrews, D.H., "The Bleaching of Mechanical Pulps Part I. Bleaching Theory", Mechanical Pulping Course, TECH 82 CPPA, 195-200, (septembre 1982).
8. Singh, R.P., "The Bleaching of Pulp", Monograph 43, Technical Association for Pulp and Paper Industries, New York, 211-274, (1979).
9. Colodette, J.L., Rothenberg, S., Dence, C.W., "Factors affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps. Part I: Hydrogen Peroxide Stability in the Absence of Stabilizing System", Journal of Pulp and Paper Science, 14 (6), J126-J132, (novembre 1988).
10. Colodette, J.L., "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemi-mechanical Pulps", Thèse de doctorat, State University of New York, College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York, (décembre 1986).
11. Kutney, G.W., "Hydrogen Peroxide: Stabilization of bleaching liquors", CPPA Annual Meeting, Montréal, B175-B185, (janvier 1984).

12. Fairbank, M.G., Colodette, J.L., Ali, T., McLellan, F., Whiting, P., "The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulp: 4. The Role of Silicate as a Buffer During Peroxide Brightening", Journal of Pulp and Paper Science, 15 (4), J132-J135, (juillet 1989).
13. Ali, T., Fairbank, M., McArthur, D., Whiting, Evans, T., Whiting P., "The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulp: Part II: The Effect of Retention Time and Temperature", Journal of Pulp and Paper Science, 14 (2), J23-J28, (mars 1988).
14. Ali, T., Krull, U., Whiting, P., "The Formation of Peroxysilicate", CPPA Annual Meeting, Montréal, A99-A111, (janvier 1990).
15. Strunk, W.G., "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Bleaching for High Brightness TMP", Pulp and Paper Canada, 156-161, (juin 1980).
16. Lundqvist, M., "kinetics of Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp", Svensk Papperstidn, 82 (1), 16-21, (mois 1979).
17. Ali, T., McArthur, D., Stott, D., Fairbank, M., Whiting, P., "Ali, T., Fairbank, M., McArthur, D., Whiting, Evans, T., Whiting P., "The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulp: Part II: The Effect of Alkalinity, pH, Pre-Treatment with Chelating Agent and Consistency", Journal of Pulp and Paper Science, 12 (6), J166-J172, (novembre 1986).
18. Colodette, J.L., Rothenberg, S., Dence, C.W., "Factors affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps. Part III: Hydrogen Peroxide Stability in the Presence of Magnesium and Combinations of Stabilizers", Journal of Pulp and Paper Science, 15 (), J45-J51, (mars 1989).
19. Burton, J.T., Edwards, L.L., "Improving Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp: The Effect of Silicate Dose and other Additives", CPPA Western & Pacific Conference, 1-7, (1986).
20. Bambrick, D.R., "The Effect of DTPA on Reducing Peroxide Decomposition", Tappi Journal, 68 (6), 96-100, (juin 1985).
21. Basciano, Heimburger, "Importance of Chemical Pretreatment on the Hydrogen Peroxide Brightening of Mechanical Pulp", CPPA Annual Meeting, Montréal, A7-A18, (janvier 1990).
22. Clough, Chélation, Document d'information
23. Whiting, P., Pitcher, J.M., Manchester, D.F., "Factors Affecting the Use of Chelating Agents to Aid the Brightening of Mechanical Pulp", Journal of Pulp and Paper Science, 10 (5), J119-J126, (septembre 1984).
24. Andrew, D.H., Singh, R.P., "Peroxide Bleaching", Tappi Press, 3^{ième} édition, 211-253, (1979).

25. Brauer, P., Kappel, J., Resch, F., "New Operating Experience in High-consistency Peroxide Bleaching", Tappi Pulping Conference, Toronto, 299-306, (octobre 1990).
26. Strunk, W.G., "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Bleaching for High Brightness TMP", Pulp and Paper Canada, 156-161, (juin 1980).
27. Allison, R.W., "Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp from Pinus Radiata", APPITA, 36 (5), 362-370 (mois 1983).
28. Moldenius, S., "Some Aspects of Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps", Thèse de doctorat, The Royal institute of Technology, Department of Cellulose Technology, Stockholm, 1983.
29. Hook, J., Wallin, S., "Optimization and Control of Two-stage Peroxide Bleaching", prétirés, Tappi Pulping Conference, Seattle, 267-275, (octobre 1989).
30. Moldenius, S., "Optimization of Peroxide Bleaching System", Tappi Journal, 130-134, (juillet 1988).
31. Hagglund, T.A., Lindstrom, L.A., Jackson, M., "New Peroxide Bleaching Systems in Scandinavia", Tappi Pulping Conference, Hollywood, Vol. 3, 579-585, (novembre 1985).
32. Joyce, P., "Sodium Hydrosulfite Brightening of Mechanical Pulps", provenance inconnue, 227-234.
33. Andrews, D.H., "The Bleaching of Mechanical Pulps Part I: Bleaching Theory", Tech 82 Mechanical Pulping Course, 195-20, (1982).
34. Dessureault, S., Lafrenière, S., Barbe, M.C., Leduc, C., Daneault, C., "Bleaching Processes for the Production of Mechanical and Chemi-mechanical Pulps of High Brightness", prétirés, 1991 CPPA Pacific Coast and Western Branch Meeting, Whistler B.C., 1-18, (mai 1991);
35. Garner, A., "Sources of Thiosulphate in Papermachine White Water, Part II: Thiosulphate Formation During Sodium Hydrosulfite Brightening", Journal of Pulp and Paper Science, 10 (3), J51-J57, (mai 1984).
36. Allison, R.W., Graham, K.L., Richardson, J.D., "Effect of Pulping Conditions on the Peroxide Bleachability of CTMP from Radiata Pine", APPITA, 43 (2), 117-124, (mars 1990).
37. Matte, D., Gaulin, A., "Blanchiment de la pâte thermomécanique à l'aide de sulfite de sodium", Conférence technologique estivale, Pointe-au-Pic, 1-5, (mai 1987).
38. Munroe, D.C., Teodorescu, G., "Higher Brightness Mechanical Pulps with Sodium Hydrosulfite / Successful Mill Operation", prétirés, Tappi Pulping Conference, Toronto, 271-290, (octobre 1990).

39. Joachimides, T., "High Brightness Mechanical Pulps", prêtirés, Tappi Pulping Conference, Seattle, 131-139, (octobre 1989).
40. McArthur, D.M., Willoughby, A.E., Baldwin, S.H., Whiting, P., "Medium Consistency Hydrosulfite Brightening of Mechanical Pulp", prêtirés, Tappi Pulping Conference, ville, 575-582, (octobre 1986).
41. Gentile, V.M., Wilder, H.D., "Method for Producing Pulp Using Pre-treatment with Stabilizers and Defibration", U.S. Patent 4,849,053, (juillet 1989).
42. Barbe, M.C., Dessureault, S., Janknecht, S., "The Future of Aspen BCTMP: Market Trends and Technologies", prêtirés, Pan Pacific Paper Conference, Vancouver, 1-15-0 à 1-15-24, (1990).
43. Strunk, W.G., Hills, W.A., Klein, R.J., Sferrazza, M.J., "High Strength Softwood Rejects by Bleaching with Peroxide before Refining", prêtirés, Tappi Annual Meeting, 49-61, (février 1988).
44. Sferrazza, M.D., Strunk, W.G., McConnell, J.P., Hills, W.A., Klein, R.J., "Alkaline Peroxide Treatment of Southern Pine TMP Rejects", prêtirés, Tappi Pulping Conference, 617-629, (octobre 1988).
45. Strand, E., Moldenius, S., Koponen, R., Viljakainen, E., Edwards, L.L., "Optimization of Peroxide Bleaching Systems", prêtirés, Tappi Pulping Conference, Washington, 497-503, (novembre 1987).
46. Meyrant, P., Kouk, R.S., "High Brightness CTMP. Which Medium Consistency to Choose?", Mechanical Pulping Conference, Vancouver, 81-86, (mois 1987).
47. Berger, M.I., Meier, J., Suss, H.U., Schmidt, K., "Two-stage Peroxide Bleaching - Method of Choice for Mechanical Pulps", prêtirés, Tappi Pulping Conference, Seattle, 249-259, (octobre 1989).
48. Lachenal, D., Bourson, L., Lachapelle, R., "Blanchiment jusqu'à des niveaux de blancheur très élevés", Revue ATIP, 42 (8), 433-444, (octobre 1988).
49. Loughheed, M., Presley, J.R., "The Upgrading of a Bleach Plant: Mill Experience with a Two-stage Bleach Plant Retrofit", prêtirés, Tappi Pulping Conference, Seattle, 261-265, (octobre 1989).
50. Carmichael, D., "Bleaching Mechanical Pulp with Peroxides: New Processes, New Products are Possible", Pulp and Paper Canada, 89 (10), 30-42, (mois 1988).
51. Lachenal, D., de Choudens, C., Bourson, L., "Bleaching of Mechanical Pulp to Very High Brightness", prêtirés, Tappi Pulping Conference, Toronto, 569-573, (octobre 1986).

52. Gagné, C., Barbe, M.C., Daneault, C., "Comparison of Bleaching Processes for Mechanical and Chemi-mechanical Pulps", Tappi Pulping Conference, New Orleans, 497-507 (octobre 1988); Tappi Journal, 71 (11), 89-98 (novembre 1988).
53. Leduc, C., Barbe, M.C., Gagné, C., Daneault, C., "Blancheur et aspect jaunâtre des pâtes PCTM: impact sur les coûts de blanchiment", CPPA Annual Meeting, Montréal, 1-14, (janvier 1991).
54. Leduc, C., Gagné, C., Barbe, M.C., Daneault, C., "Bleaching of Chemi-mechanical Pulps: a Comparison of Oxidizing and Reducing Multistage Sequences", prétirés, Tappi Pulping Conference, Seattle, 627-640, (octobre 1989).
55. Liebergott, N., Heitner, C., "Multistage Brightening of High Yield and Ultra High Yield Pulps", European Patent Application EP 0187477.
56. Kappel, J., Bräuer, P., Sbaschnigg, J., "High Consistency Peroxide Bleach Plant with subsequent Medium-Consistency Dithionite Stage", Source Inconnu, 217-225.
57. Bussman, K., Kappel, J., "Peroxide Bleaching of SGW for the Production of Coated Printing Paper for Offset and Rotogravure", CPPA Annual Meeting, Montréal, A277-A281, (janvier 1991).
58. Lendl, J., Kappel, J., "High Consistency Peroxide Bleaching for Mechanical Ground, TMP and CTMP", Paper South Africa, 69-74, (Mai/juin 1990).
59. Egenes, T.H., Barbe, M.C., "Pulp Washing with Screw Presses", Tappi Pulping Conference, Toronto, pages, (mois 1990).
60. Doucet, G.C., "Screw Press for Pulp Washing", CPPA Annual Meeting, Montréal, pages, (janvier 1991).
61. Wong, A., Breck, D., Costantino, J., Wearing, J., Holder, D.A., "A Method for the Evaluation of Effluent Quality of Various Mechanical Pulping Processes", Prétirés, CPPA Annual Meeting, Montréal, (janvier 1981).
62. Kindron, R.R., "High Consistency, Low Temperature Optimize TMP Peroxide Bleaching", Pulp and Paper, 127-162, (novembre 1980).
63. Meyrant, P., Dodson, M., "High Consistency Bleaching: A Must for High Brightness Targets?", Tappi Journal, 109-114, (janvier 1990).
64. Janknecht, S., Dessureault, S., Lafrenière, S., Barbe, M.C., "Bleaching Processes for the Production of BCTMP Pulps of High Brightness", Tappi Pulping Conference, Orlando, 1-19, (novembre 1991).

65. Moldenius, S., "The Effects of Peroxide Bleaching on the Strength and Surface Properties of Mechanical Pulping", Journal of Pulp and Paper Science, 10 (6), J172-J177, (novembre 1984).
66. Kouk, R.S., Meyrant, P., Dodson, M.G., "Hydrogen Peroxyde Bleaching of Spruce at Varying Degrees of Sulfonation", CPPA Annual Meeting, Montréal, B223-B231, (janvier 1988).
67. Stenberg, L., Norberg G., "Effluent from Manufacturing of Thermomechanical Pulp and their Treatment", Proceedings 1977 International Pulping Conference, Helsinki, Finland (1977).

BLEACHING PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF MECHANICAL AND CHEMI-MECHANICAL PULPS OF HIGH BRIGHTNESS

S. Dessureault, S.Lafrenière¹ and M.C. Barbe²
HYMAC LTD.
1867, Berlier Street
Laval, Québec, CANADA
H7L 3S4

C. Leduc and C. Daneault

CENTRE DE RECHERCHE EN PATES ET PAPIERS
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
3351, boul. des Forges
Trois-Rivières, Québec, CANADA
G9A 5H7

ABSTRACT

Several processes used for bleaching mechanical and chemi-mechanical pulps at high brightness levels are compared: (1) single stage peroxide bleaching (P) at high consistency (HC) and at medium consistency (MC) with and without recovery of the residual peroxide and (2) double stage bleaching sequences; such as peroxide followed by hydrosulfite (PY) and double stage peroxide bleaching (PP) at medium consistency in each bleaching stage (MC, MC) and at medium consistency in the first stage and at high consistency in the second stage (MC, HC). Laboratory bleaching results obtained for a commercial SGW/CTMP pulp of a Spruce Balsam mixture were used as the input data for mass balance calculations which were done using the computer simulation package GEMS. The process flow diagrams with the white water recirculation strategy are described. The processes are compared in terms of peroxide charge required to reach a given Iso-brightness level, the estimated bleaching costs, the maximum Iso-brightness values obtained as well as yellow shade, luminosity and brightness reversion of the bleached pulps after thermal treatment. It is shown that the double stage bleaching sequence using peroxide at high consistency in the first stage and hydrosulfite at medium consistency in the second (PY) is the most cost effective process in addition to giving maximum achievable brightness (84.2% ISO), highest luminosity ($L^* = 96.1$), lowest yellow shade ($b^* = 5.51$) and brightness reversion ($\Delta 1.5\%$).

INTRODUCTION

Sheet brightness is one of the most important quality criteria of printing and writing paper grades on the market. In addition to surface finish, the sheet must be free of dirt and it must be bright with the right bluish shade. The sales price of printing and writing paper grades is directly related to the sheet brightness as shown in Figure 1. With the exception of telephone directory all other paper grades fall within a narrow band when the sales price is plotted as a function of Iso-brightness. The sheet characteristics required on the market for printing and writing grades are achieved by the papermaker by adjusting paper machine and calendering/coating conditions as well as by changing the furnish composition (ratio of mechanical to chemical fiber content, fillers, additives, ...). It is well known to the papermakers that the mechanical or chemi-mechanical pulp content decreases when higher quality printing and writing grades are produced. The current levels in each of the grades may vary appreciably. In Figure 1 the average percentage of mechanical fibers in the furnish is illustrated schematically. In order to increase the content of these pulps in the high value added grades, the mechanical pulps must have the right combination of fiber morphological characteristics. In addition to these, an important criteria is evidently the brightness and shade of these pulps. It is currently recognized by all that a breakthrough in bleaching technology is needed to surpass the current plateau level of 80-82 Iso-brightness that exist when bleaching CTMP Spruce/Balsam Mixtures. Aspen BCTMP pulps, however, can be produced at a brightness level of 85-86% Iso-brightness. This explains the current success of these pulps in printing and writing paper grades. [1]

There are several bleaching processes or brightening practices that have been proposed or that are currently used to improve the brightness of mechanical pulps. These are listed in Table 1 with some typical brightness gains achievable.

Three bleaching chemicals are currently commonly used; sodium sulfite (Na_2SO_3), sodium hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, designated as Y subsequently in this study) and hydrogen peroxide (H_2O_2 , designated as P subsequently in this study). Another bleaching chemical has also been proposed [2-6] in multistage bleaching sequences; sodium borohydride (Na_2BH_4 , designated as B subsequently in this study). The use of this bleaching chemical, however, has not received commercial acceptance.

¹ Graduate Student, M.Sc.A. (Pulp and Paper Science Program).
² Associate professor, Université du Québec à Trois-Rivières
and Director, Research and Development, Hymac Ltd.

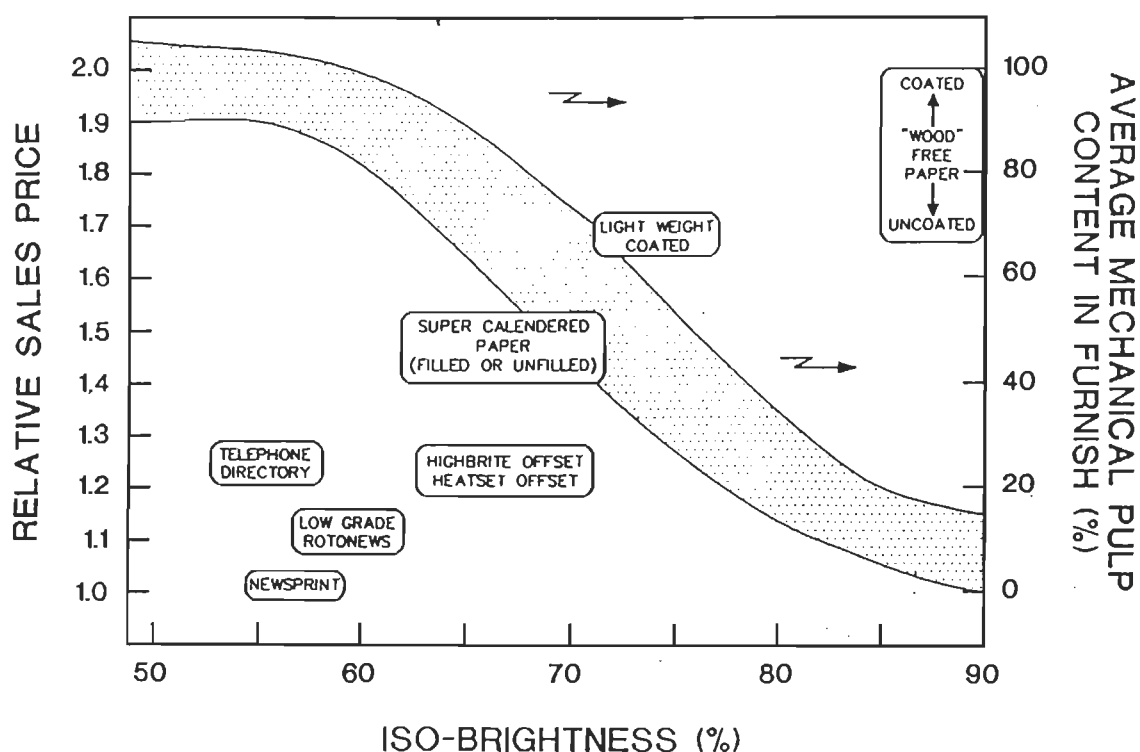


Figure 1. Relative sales price of newsprint and specialty grades as a function of sheet Iso-brightness. The price increases with higher brightness while the average mechanical pulp content in the furnish decreases.

Several brightening practices such as the addition of sulfite on chips, in the refiner or in the latency chest, have been used for many years to solve brightness problems associated with the mills' use of old wood in the winter and the spring. Brightness gains of 2 to 6 points can be achieved.

The use of hydrosulfite in upflow bleaching towers at low consistency, in pipes, in chests or as recently proposed in disc refiners [7] or at medium consistency [8] offers several benefits but these practices do not allow for the bleaching of mechanical and chemi-mechanical pulps to high brightness values, desirable for their use in printing and writing grades (80-85+).

Peroxide, however, is currently the most favoured bleaching chemical as it allows pulp to be bleached at high brightness levels. Numerous studies and commercial practices confirm that brightness values of 80-82% Iso can be reached with Spruce/Balsam CTMP pulps and values of 86-87% Iso can be reached with Aspen CTMP, CRMP-i and APP pulps with the use of peroxide in one or two stages, interstage or on chips. [1,15,20,25]

In previous studies [2-4] we have reported results on multi-stage bleaching sequences involving peroxide as an oxidizing agent and another bleaching chemical as a reducing agent. It was shown that several sequences can also produce high brightness pulps. It was concluded, on the basis of the total peroxide consumed in these different

process alternatives, that the sequence in two stage peroxide followed by hydrosulfite (PY) and the sequence in three stage hydrosulfite-peroxide-peroxide (YPP) were the most effective sequences in terms of the maximum brightness levels achieved, pulp yellowness and bleaching costs. It was also shown in another study [3] that CTMP pulps responded in different ways, after bleaching with different chemicals under different sequences, to commercial dyes which are normally added in the paper making process to achieve the right yellow shades in the final sheet. It was concluded that the two stage bleaching sequence peroxide followed by hydrosulfite, was the most cost effective sequence after dye addition.

The purpose of this paper is to compare several bleaching sequences which are in current use for producing high brightness pulps. Processes which may be used in integrated mills such as single stage peroxide bleaching (P) at high consistency (HC) and at medium consistency (MC), with and without recycling of the residual peroxide, are compared with the double stage bleaching sequence of peroxide followed by hydrosulfite (PY). Subsequently we compare bleaching processes which can be used in market pulp mills such as double stage peroxide bleaching (PP) at medium consistency in each bleaching stage (MC-MC) and at medium consistency in the first stage and at high consistency in the second stage (MC-HC). Both processes

Table 1.
Commercial Bleaching Processes

<u>Chemical/Process</u>	<u>Maximum Brightness Gain (Spruce/Balsam)</u>	<u>References</u>
Sodium Sulfite (Na_2SO_3)		
. Chips	6 points	22
. Interstage	4 points	22
. Refiner	2-3 points	23
. Latency Chest	2-3 points	23
Hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)		
. Low Consistency 3-4%	6-7 points	7,24
. Medium Consistency 10-12%	7-9 points	8
. Refiner	10-11 points	7
Peroxide (H_2O_2)		
. Chips	16-18 points	25
. Interstage		1
. Rejects		26,27
. Post refining		
. Single Stage M.C. or H.C.		15,20,30,32
. Two Stages M.C. - M.C.		15-20,31
. Two Stages M.C. - H.C.		15-20,31
Oxydation-Reduction (H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ or NaBH_4)		
. PY, BP	18-20 points	2-4,24,29
. PBP, PYP		2,4,5
. BPP, YPP		2,4,6

are subsequently compared with the sequence of peroxide followed by hydrosulfite (PY). In order to evaluate the fresh peroxide requirement and bleaching cost, we have performed detailed mass balance calculations of all the bleach plants using the GEMS simulation package for which laboratory bleaching results obtained for a commercial SGW/CTMP pulp of a Spruce Balsam mixture were used as the input data. The processes are compared in terms of Iso-brightness obtained at a given chemical charge or bleaching costs, the maximum Iso-brightness values obtained, the yellow shade of the pulps and their luminosity. Iso-brightness results after thermal reversion are also presented.

RESULTS AND DISCUSSION

Several variables affect chemical consumption in single and double stage peroxide bleach plants. These may be related to the nature of the raw materials and its special characteristics, the refiner pulping plant operating conditions, conception and selection of equipment, the specific chemistry of the bleaching chemicals used and the

operating conditions, selected equipment and conception of the bleach plant. Table 2 gives a list of these variables .

In this study we have used a commercial mixture of Stone Groundwood and CTMP pulps of Spruce/Balsam to establish the bleaching response in terms of the intrinsic wood characteristics. The high initial pulp brightness is attributed, by the mill, to efficient woodland procedures, high water usage and extremely high pulp cleanliness in terms of dirt count.

In order to take into consideration the variables involved with the refiner pulping plant operating conditions and other specific conditions in the mill, in conjunction with the bleach plant specific bleaching conditions and white water recirculation strategies, we have taken an approach that consists of simulating an entire CTMP plant and bleach plant using the computer simulation package GEMS. In previous articles this approach was used to compare different process alternatives with Pines [5, 9, 10, 11]. Figure 2 illustrates the process flow diagram of the CTMP plant with interstage washing that was used in the present

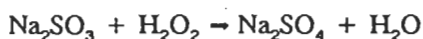
Table 2.
Variables affecting chemical costs in single and double stage peroxide bleaching of mechanical and chemi-mechanical pulps.

- (1) Wood species
- (2) Wood age/dead/decayed wood
- (3) Bark content
- (4) Quality of fresh water and paper machine disc filter white-water
- (5) Preheater temperature (TMP)
- (6) Pulp sulphonation levels (CTMP, CMP)
- (7) Washing efficiency of interstage washing presses
- (8) White water recirculation strategy in the pulping plant
- (9) Fresh water consumption in the mill
- (10) Washing efficiency of presses in the bleach plant
- (11) Peroxide charge on pulp
- (12) Alkalinity of buffer solution
- (13) Pulp consistency: in tower in single stage bleaching
- (14) Pulp consistency: in P1 and P2 towers in double stage bleaching
- (15) Recirculation strategy of the residual peroxide
- (16) Mixing efficiency
- (17) Reaction time and temperature
- (18) Pulp neutralisation after bleaching

The bleach plants evaluated in the present study are represented in Figures 3 to 9. Each of these plants was added to the refiner plant of Figure 2. Laboratory results of Iso-brightness as a function of peroxide added and consumed, as well as hydrosulfite charge, were used as the input data in the mass balance calculations. The effect of sodium sulfite and dissolved organic solids were taken into consideration in the current work. The relation between peroxide and dissolved organic present in the white water was taken from another study [28] in which the following empirical equation was derived:

$$\% \text{ peroxide} = 0.0092 * \text{COD (Kg/t)} * \text{Iso-Brightness gain (\%)}$$

The stoichiometric equation of the oxidation of sodium sulfite into sodium sulfate, in the presence of peroxide, was used to take into account the effect of the sodium sulfite carry over from the refiner pulping plant:



Comparison of bleaching processes for integrated mills

Several peroxide bleaching processes can be used for bleaching mechanical and chemi-mechanical pulps in integrated mills. Single stage peroxide bleach plants, operating at either high consistency (25-30%) or at medium consistency (12-18%), constitute two main options. The experimental results of Figure 10 clearly show the advantage of bleaching at high consistency over medium consistency. Lower peroxide is required particularly at high brightness values. This leads to appreciably lower bleaching cost to reach a given brightness level. For a given bleaching cost the pulp yellowness is appreciably lower for the pulps bleached at high consistency. The luminosity of the pulps are also higher at any given b* value. High consistency bleaching can also lead to the highest maximum Iso-brightness values.

In Figure 10, it can be seen that important savings in peroxide cost would be realized for those mills currently bleaching in the medium consistency range if the bleaching consistency of the plant was increased with the addition of the proper dewatering device with a high consistency shear

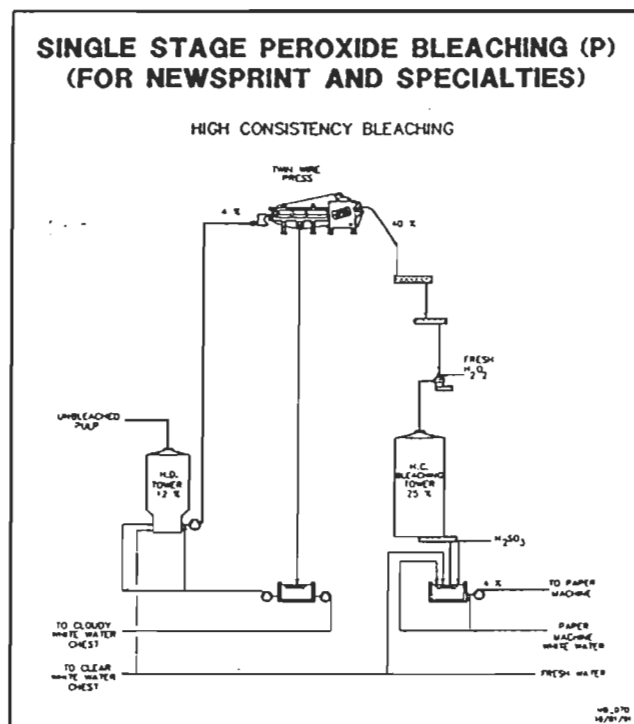
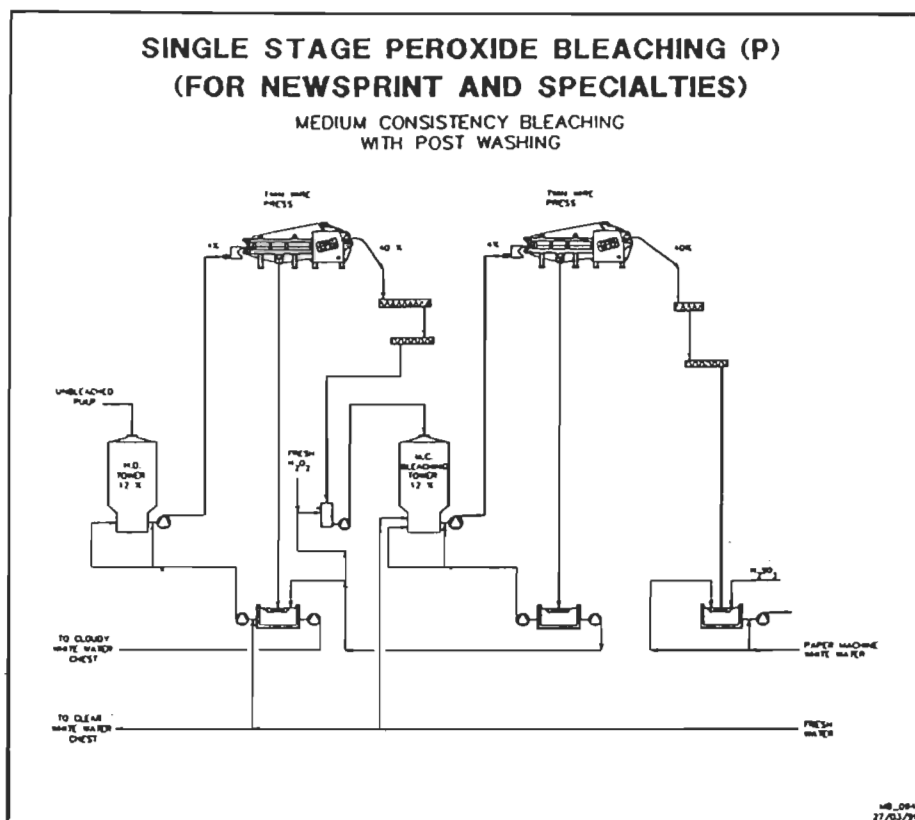


Figure 3. The process flow diagram of a high consistency single stage peroxide bleach plant.



AP-2 **Figure 6.** The process flow diagram of a medium consistency single stage peroxide bleach plant with post washing and recovery of the residual peroxide.

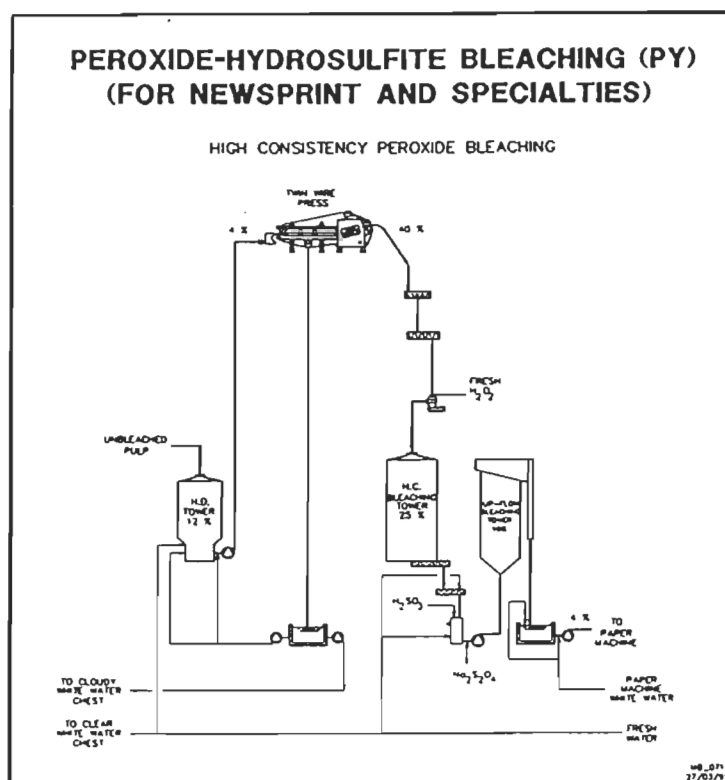
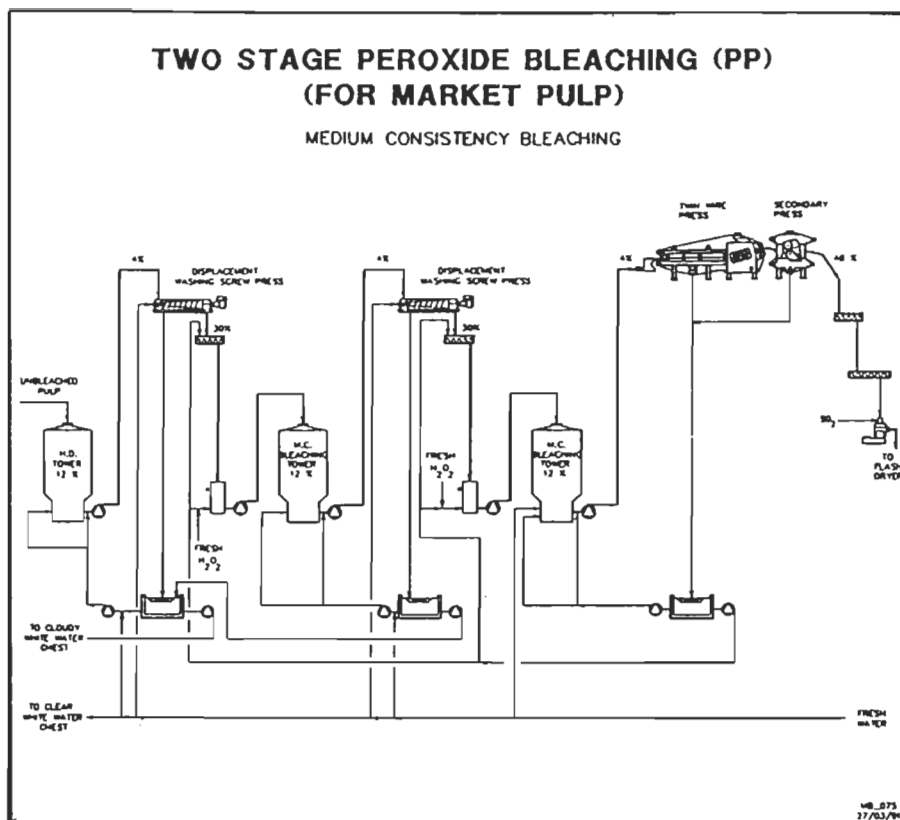


Figure 7. The process flow diagram of the peroxide-hydrosulfite bleach plant. The peroxide bleaching stage is done at high consistency and the hydrosulfite bleaching stage is done at medium consistency.



AP-2 **Figure 8.** The process flow diagram of a double-stage peroxide bleach plant (MC, MC) with recirculation of the residual peroxide and counter current washing.

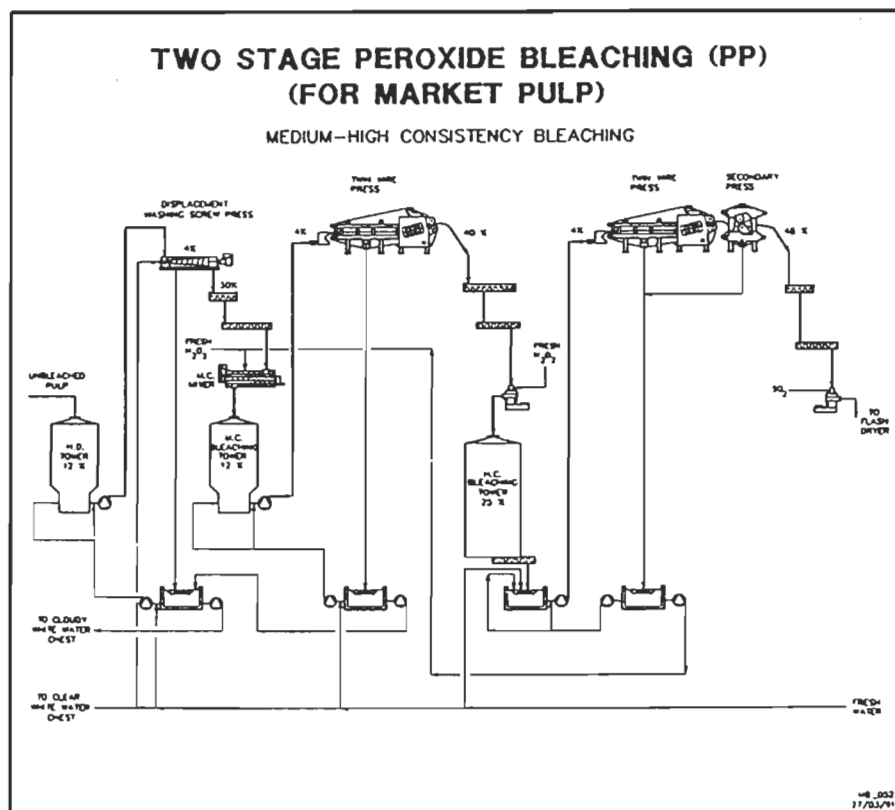


Figure 9. The process flow diagram of a double-stage peroxide bleach plant (MC, HC) with recirculation of the residual peroxide and counter current washing.

mixer. Another option that we have been asked to comment upon, several times, is the merit of adding a recovery press at the outlet of the medium consistency tower and reusing the residual peroxide in the same tower. Higher residual is always obtained with medium consistency bleaching. This

process is illustrated in Figure 6. Results of Figure 10 demonstrate that this option does not constitute a cost effective solution to reduce the overall bleaching cost. Savings are not substantial. Although some peroxide is recovered there is some limit to the amount that can be

Single Stage Peroxide Bleaching

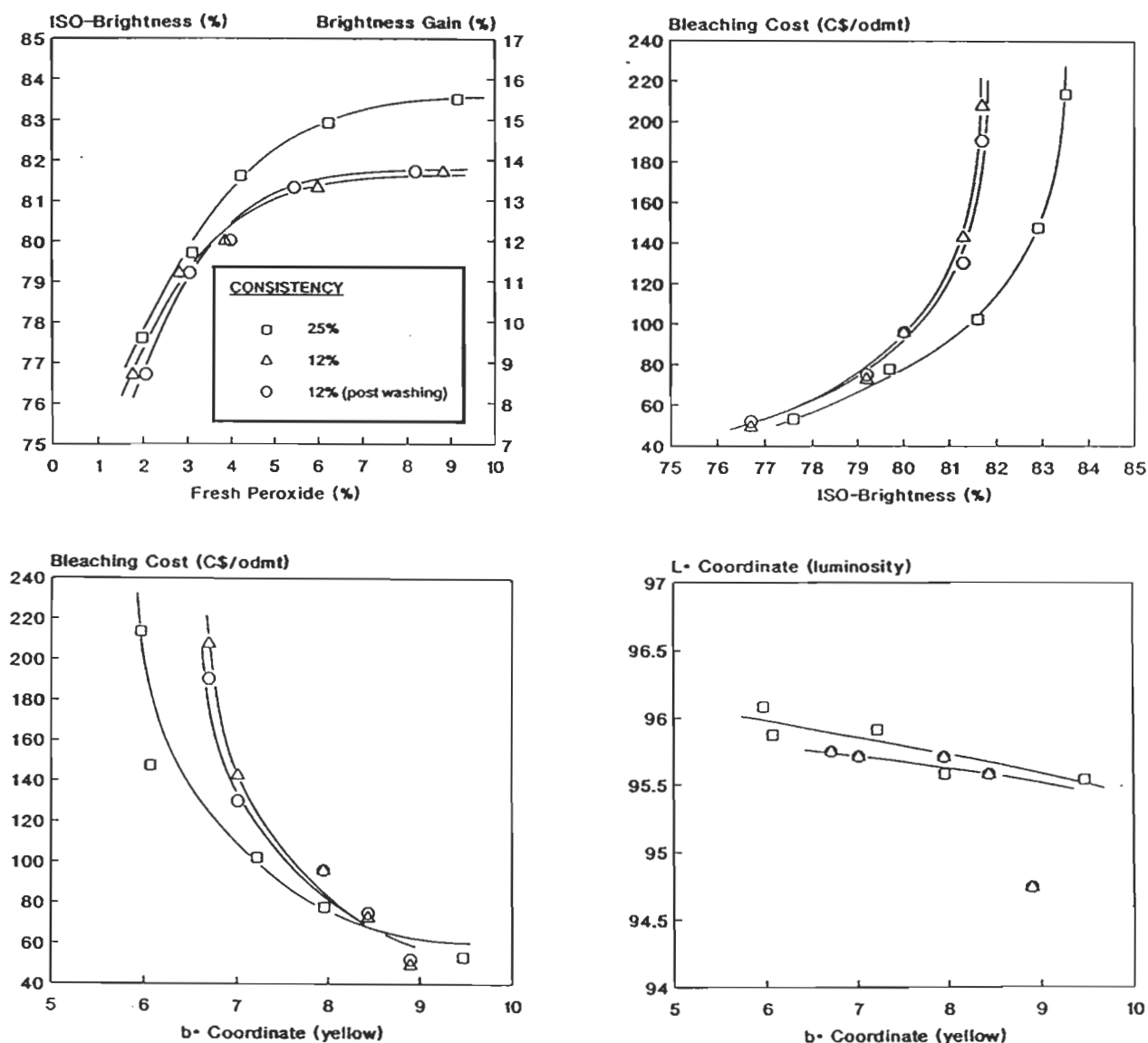


Figure 10. Comparison of Iso-brightness, estimated bleaching cost, pulp yellowness and luminosity of the single stage peroxide bleach plant at high consistency (Figure 3), at medium consistency (Figure 5) and at medium consistency with post washing and recovery of the residual peroxide (Figure 6).

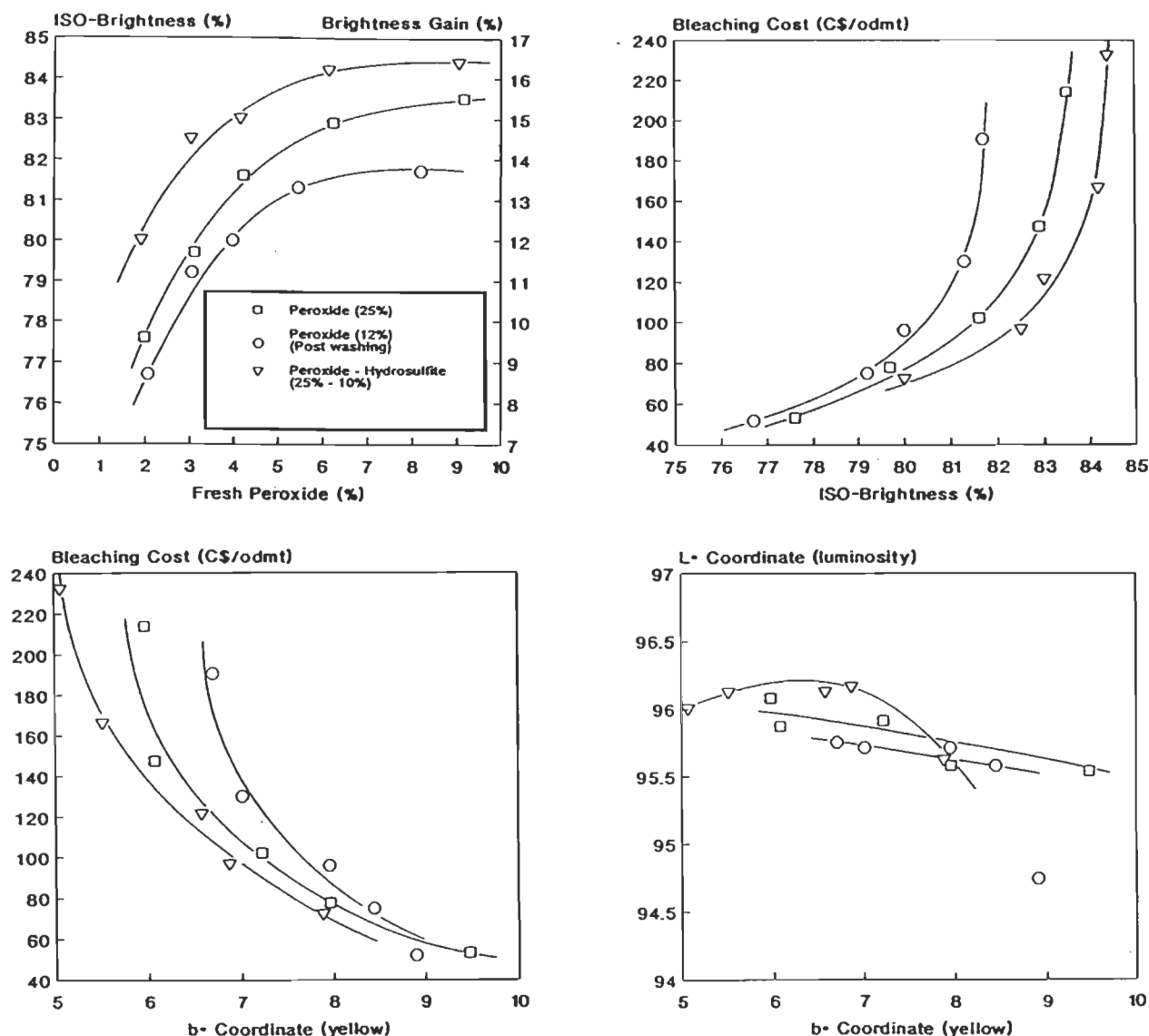


Figure 11. Comparison of Iso-brightness, estimated bleaching cost, pulp yellowness and luminosity of the single stage peroxide bleach plants at high consistency (Figure 3), at medium consistency with post washing and recovery of the residual peroxide (Figure 6) and the double stage peroxide-hydrosulfite bleach plant illustrated in Figure 7 with a 1% hydrosulfite charge.

reintroduced in the tower. Furthermore this peroxide liquor solution also contains appreciable amounts of dissolved solids which impair the bleaching efficiency of the fibers.

For the production of certain specialty paper grades of high brightness such as SC/LWC, it may be preferable to bleach the mechanical, or the chemi-

mechanical, pulp at high consistency and proceed with a washing stage after bleaching. This option is shown in Figure 4. The press after the bleach plant allows for washing out the silicate and other dissolved solids from the pulp before sending it to the paper machine. The benefits of this approach were discussed previously in papers on pine bleaching [9,12]. The main objective is to remove

materials which are known to alter sheet quality and upset paper machine runnability [13]. We estimated in our study that approximately 45% lower total dissolved solids to the paper machine are present when a washing stage is added after bleaching and when the pulp is washed with 30 m³/odt of clean fresh water. These results will be presented in a future study [14].

As a result of our previous work [3, 4], we have found it interesting to investigate the bleaching sequence of peroxide followed by hydrosulfite (PY) as illustrated in Figure 7. Experimental results were obtained for different peroxide charges and for charges of 0.5, 1.0 and 1.5% hydrosulfite. In Figure 11 results are compared for the PY bleaching sequence with the single stage peroxide (P)

Double Stage Peroxide Bleaching

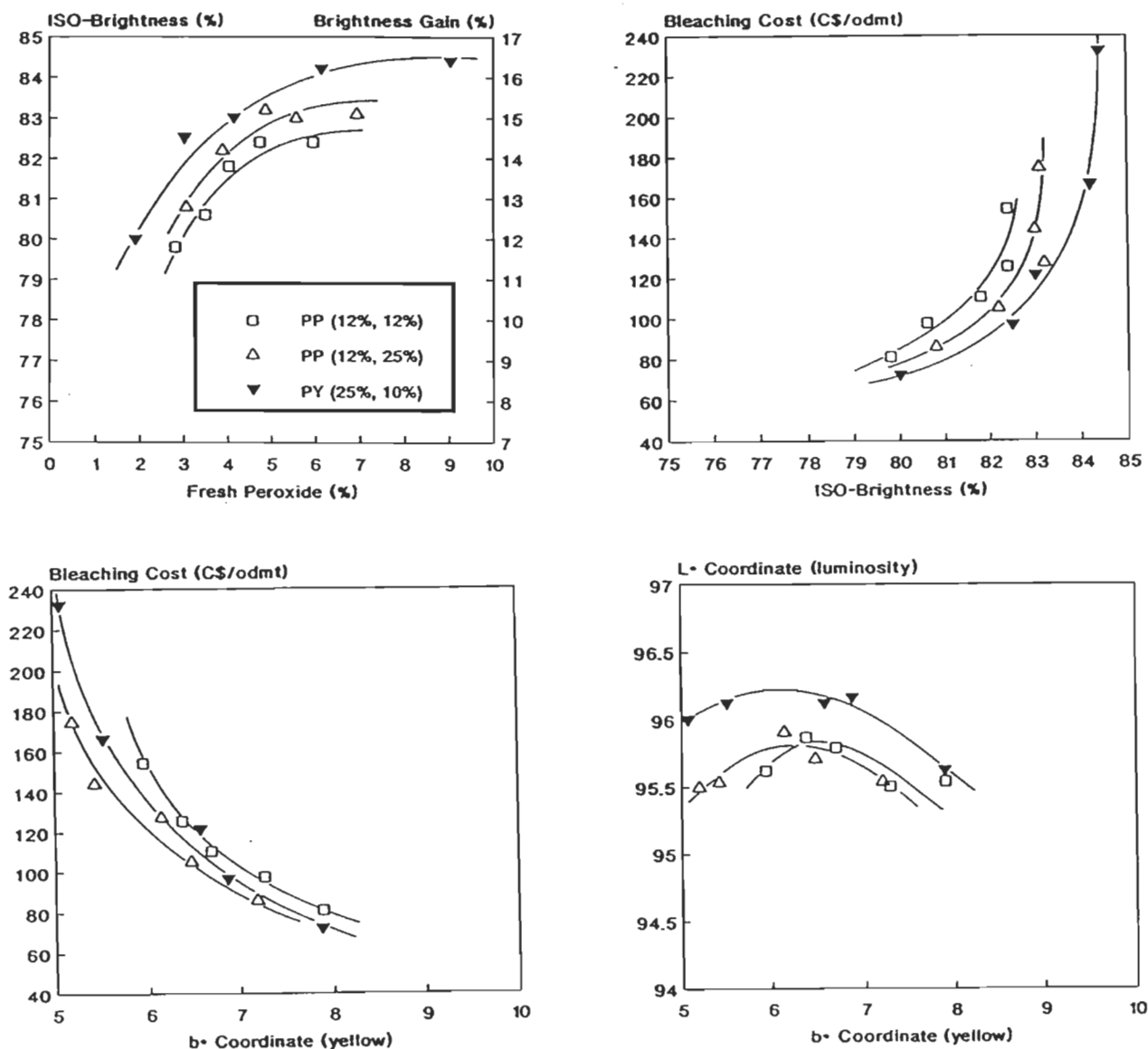


Figure 12. Comparison of Iso-brightness, estimated bleaching cost, pulp yellowness and luminosity of the double stage peroxide bleach plants using peroxide in each stage (illustrated in Figures 8 and 9) and the bleaching sequence peroxide-hydrosulfite (illustrated in Figure 7) with a 1% hydrosulfite charge.

bleaching sequences at high and medium consistency. Results for the PY sequence using 1.0% hydrosulfite charge has been plotted on this figure. It can be observed that brightness values that are systematically 1 to 3 points higher are obtained with the bleaching sequence PY at a given peroxide charge or bleaching cost. The bleaching sequence PY is, therefore, the most cost effective bleaching sequence. At a given bleaching cost the bleached pulps from the PY sequence are less yellow. The luminosity, as a function of b^* , is also the highest for the PY bleaching sequence. It may be concluded, therefore, that this bleach plant may constitute an interesting option for those mills already bleaching with hydrosulfite and where the cost of hydrosulfite is lower than that of peroxide.

Comparison of bleaching processes for market pulp mills

It is usual practice in market pulp mills to use peroxide as a bleaching chemical in two successive stages. Both bleaching towers can either operate at medium consistency (MC,MC) as shown in Figure 8, or the first tower can operate at medium consistency and the second one at high consistency (MC,HC) as shown in Figure 9. In our study we have used laboratory results as input data to compare both of these processes. The time and temperature used in each stage were set according to commercial practices. An optimum alkalinity defined as $\text{NaOH} + 0.11 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ (w/w fibre) of 1.2 to 1.0 in H_2O_2 (w/w) was

applied in each bleaching stage in accordance with current practice [15-19]. The split in the total peroxide charge between the first and second stages was set as 1/5 and 4/5. This split is based on average values obtained in the operation of a two stage peroxide bleach plant when all the fresh peroxide is added in the second stage and the residual peroxide from the second tower is recirculated to the first tower. This corresponds to the lowest total charge and bleaching cost

In Figure 12 results are compared for the double stage peroxide bleaching processes (MC,MC) and (MC,HC) with the peroxide - hydrosulfite bleaching process (PY). It can be observed that the double stage bleaching sequence (MC,HC) is more cost effective than the (MC,MC) sequence. This finding is in agreement with a previous study using computer simulation with GEMS [20]. However, this study had only demonstrated a slight superiority of the (MC,HC) bleaching sequence over the (MC,MC) sequence. Greater differences exist between both processes when the contribution of sulfite and dissolved solids on peroxide consumption are taken into consideration. Furthermore, in our experience, the use of a medium consistency in the first stage allows the recovery of more residual peroxide from the last stage of bleaching and, therefore, allows bleaching at higher brightness values at lower cost.

Table 4.
Estimated Chemical Unit Cost

	<u>CD\$/kg</u>
Hydrogen Peroxide	1.775
Sodium Silicate	0.192
Sodium Hydroxide	0.388
DTPA	1.321
Magnesium Sulfate	0.375
Sulfur Dioxide	0.298
EDTA	1.024
Sodium Hydrosulfite ⁽¹⁾	1.529

(1) Sodium Hydrosulfite generated from BOROL solution
SOURCE: Chemical Marketing Report, June 25, 1990

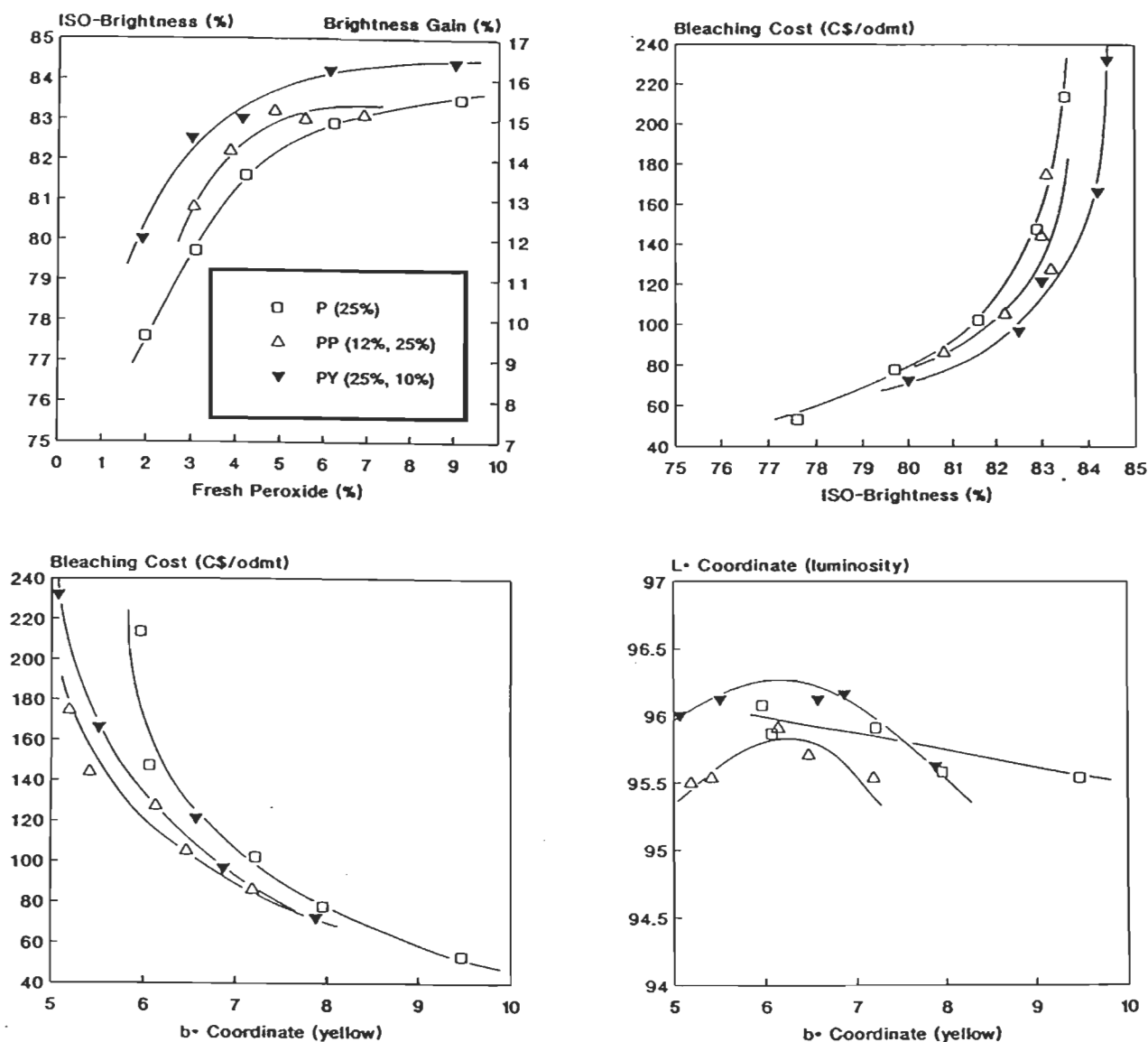


Figure 13. Comparison of Iso-brightness, estimated bleaching cost, pulp yellowness and luminosity of the bleaching sequence PY of Figure 7 (with a 1% hydrosulfite charge) with the best single stage peroxide bleach plant (HC) (Figure 3) and the best double stage peroxide bleach plant (MC, HC) (Figure 9).

One question of interest being asked by many is whether or not a double stage peroxide bleach plant is required to reach high brightness levels or to effectively obtain lower bleaching costs. The question always arises when it is realized that the equipment required represents a high capital cost investment. It can be seen from the results in Figure 13, that the maximum brightness achieved

with a single stage peroxide bleach plant at high consistency is comparable to the one achieved with a two stage bleach plant (MC, HC). However the bleaching cost to reach a given Iso-brightness value of a double stage peroxide bleach plant (MC, HC) is appreciably less than for single stage bleaching, particularly at high brightness levels.

Because of the high brightness gains of the bleaching sequence PY we have found it interesting to compare the results obtained with this bleaching sequence with those of the best single stage peroxide bleach (HC) plant and the best double stage peroxide bleach plants (MC, HC). It can be realised from Figures 12 and 13 that higher maximum brightness gains are achieved with the sequence PY. The sequence PY is also a more cost effective sequence. Furthermore, the bleach pulps are appreciably less yellow compared with those obtained with the double stage peroxide bleaching sequences.

Figure 14 compares the brightness lost after thermal reversion. It can be realized that the brightness reversion of all the pulps bleached with peroxide fall on a common line as a function of the Iso-brightness of the pulps before reversion. Appreciable brightness lost is observed at high brightness levels. The pulps bleached following the sequence PY, exhibit far less brightness reversion. On Figure 14, we have plotted the results obtained for pulps bleached with the sequence PY in which different peroxide and hydrosulfite charges of 0.5, 1.0 and 1.5% were used. It can be observed that the pulps bleached following the sequence PY exhibit far less brightness reversion. It would appear that the hydrosulfite bleaching stage stabilizes the pulp brightness.

Brightness Reversion

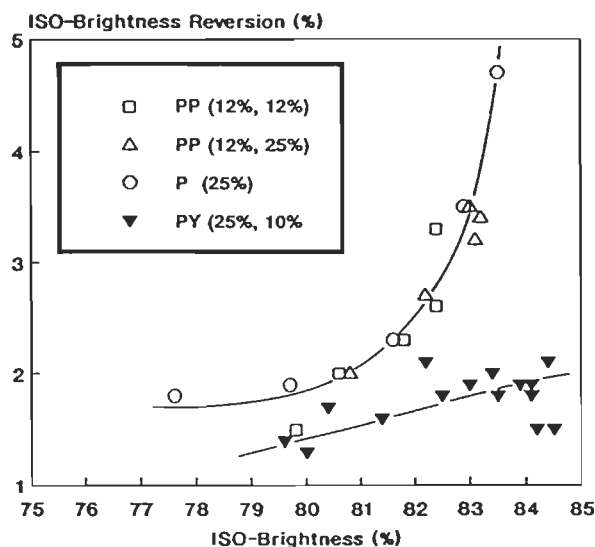


Figure 14. Brightness reversion of the bleached pulps after thermal treatment as a function of Iso-brightness before reversion. The pulps bleached with the sequence PY gives the lowest reversion.

CONCLUSIONS

The following conclusions can be derived from the following work:

- (1) Single stage peroxide bleaching at high consistency is a more cost effective process than peroxide bleaching at low consistency .
- (2) Minor benefits in bleaching cost are obtained with the recovery of the residual peroxide with a press at the outlet of a medium consistency bleaching plant compared to high consistency bleaching. It is evident that far greater benefits are obtained by modifying the plant to bleach at high consistency.
- (3) A double stage peroxide bleach plant at medium consistency followed by high consistency (MC,HC) is a more cost effective bleaching process than a double stage peroxide bleach plant with both stages at medium consistency.(MC,MC)
- (4) Comparable maximum brightness is achieved in single stage peroxide bleaching at high consistency compared to a double stage peroxide bleaching process at medium consistency in the first stage and high consistency in the second (MC, HC).
- (5) The bleaching cost to reach a given Iso-brightness value of a double stage peroxide bleach plant (MC, HC) is appreciably less than for single stage bleaching, particularly at high brightness levels.

- (6) The bleaching sequence of peroxide followed by hydrosulfite (PY) allowed for achieving the highest maximum Iso-brightness. This sequence is also the most cost effective bleaching sequence studied. It produces pulp of high luminosity and lowest yellow shade.
- (7) The pulps bleached following the PY exhibit less brightness reversion after thermal treatment compared to pulps bleached in one or two stages with peroxide only.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

A blend of 50% stone groundwood and 50% chemi-thermomechanical pulp of spruce/balsam of an Eastern Canadian newsprint and specialty grade mill has been used in this work. The pulp was exceptionally clean and free of bark. The brightness reported was measured with an Elrepho spectrophotometer. Measurements with Filter nos. 8,9,10, and 11 were made and were used to calculate the parameters of the CIE LAB reference system. A detailed description of the experimental procedures followed for pulp washing and pretreatment, bleaching, interstage treatment, residual peroxide measurement and

Table 5.
Experimental Bleaching Conditions

	P		PP			PY		
	HC	MC	MC P1	HC P2	MC P1	HC P2	HC P1	MC Y2
Consistency (%)	25	12	12	25	12	12	25	10
Temperature (°C)	70	70	70	70	70	70	70	60
Reaction time (min)	90	90	60	120	60	120	90	60
DTPA (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
pH	10.5-12.0		10.3- 11.3	11.4- 11.9	10.3- 11.2	11.4- 12.0	10.5-12	5.5
Na ₂ SiO ₃ (%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	--
Epsom Salt (%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	--
NaOH : H ₂ O ₂ 1.2% : 1.0% (w/w)	0.86	9.26	0.38 2.54	--- ---	1.58 for P1 7.34 for P2		0.86-9.26	--
H ₂ O ₂ (5)	1,2,3,	5 & 8	3,4,5, 1/5	6 & 8 4/5	3,4,5, 1/5	6 & 8 4/5	1,2,3	--
Na ₂ S ₂ O ₄	---	---	---	---	---	---	---	0.5,1,1.5
NaBH ₄	---	---	---	---	---	---	---	---

sheet making can be found elsewhere [21]. The charges of chemicals, bleaching temperature, time, consistency and total alkalinity are given in Table 5.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Sophie Janknecht, Daniel Bergeron, Mavi Pizzolitto and Francine Charron, all of Hymac, for their technical assistance in the experimentation and preparation of this manuscript. The financial assistance of Hymac in the form of a scholarship given to Stéphane Lafrenière is also gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Barbe, M.C., Dessureault, S. and Janknecht, S., "The future of aspen BCTMP: market trends and technologies", Preprints 1990 Pan Pacific Paper Conference, Vancouver, pp. 1-15-0 to 1-15-24.
2. Gagné, C., Barbe, M.C. and Daneault, C., "Comparison of bleaching processes for mechanical and chemi-mechanical pulps", TAPPI Journal, Vol. 71, No. 11, November 1988, pp. 89-98.
3. Leduc, C., Barbe, M.C., Gagné, C. and Daneault, C., "Blancheur et aspect jaunâtre des pâtes PCTM: impact sur les coûts de blanchiment", 77th CPPA Annual Meeting, January 28 - February 1, Montreal (1991).
4. Leduc, C., Gagné, C., Barbe, M.C. and Daneault, C., "Bleaching of chemi-mechanical pulps: a comparison of oxidizing and reducing multistage sequences", Preprints, TAPPI Pulping Conference, October 24-28, Seattle (1989).
5. Liebergott, N., Heitner, C., "Multistage brightening of high yield and ultra high yield pulps", European patent application EP 0187477.
6. Barbe, M.C., Gagne, C., Leduc, C. and Daneault, C. "Bleaching process for the production of high bright pulps", Patent pending.
7. Munroe, D.C. and Teodorescu, G., "Higher Brightness Mechanical Pulps with Sodium Hydrosulfite / Successful mill operation", Proceedings TAPPI Pulping Conference, October 1990, pp. 271-290.
8. McArthur, D.M., Willoughby, A.E., Baldwin, S.H. and Whiting, P., "Medium Consistency Hydrosulphite brightening of Mechanical Pulp", Paperi Ja Puu, Vol. 70, No. 6, pp. 528-533 (1988).
9. Janknecht, S., Dessureault, S. and Barbe, M.C., "Review of Loblolly pine mechanical and chemi-mechanical pulping; pulp properties, process features and pulp production costs", Preprints TAPPI Pulping Conference, October 14-17, Toronto (1990).
10. Barbe, M.C., Dessureault, S. and Janknecht, S., "Review of mechanical and chemimechanical pine pulping." Preprints TAPPSA Conference, Johannesburg, p-345, (June 1990)
11. Beaudoin, L., Dessureault, S., Barbe, M.C. and Lavalée H.C., "Treatment alternatives of refiner mechanical and chemi-mechanical pulp mill effluents", 77th Annual Meeting, CPPA, (1991), p.A235-A253.
12. Gagne, C., Barbe, M.C., Remillard, B. and Lapointe, M., "Properties of mechanical and chemimechanical jack pine pulps: Part IV: Bleaching studies.", Pulp and Paper Can 91(6): T221-230 (June 1990).
13. Wearing, J.T., Barbe, M.C., and Ouchi, M.D., "The effect of white-water contamination on newsprint properties", Pulp and Paper Science, Vol.11, No.4, J113, (1985).
14. Dessureault, S., Lafreniere, S. and M.C.Barbe, "Comparison of bleaching processes for the production of mechanical and chemimechanical pulps of high brightness", to be presented at the 1991 TAPPI pulping conference.
15. Hook, J., Wallin S. and Akerlund, G., "Optimization and Control of two stage peroxide bleaching", Proceedings 1989 TAPPI Pulping Conference, October 1989, pp. 267-275.
16. Lachenal, D., Bourson, L. and Lachapelle, R., "Blanchiment jusqu'à des niveaux de blancheur très élevés" Revue A.T.I.P., Vol. 42, no 8, October 1988 p.433-444.
17. Loughheed, M. and Presley, J.R., "The upgrading of a bleach plant: mill experience with a two stage

- bleach plant retrofit", 1989 Pulping Conference, p.261-265.
18. Carmichael, D., "Bleaching mechanical pulp with peroxides: new processes, new products are possible", *Pulp & Paper Canada* 89:10, 1988, p.39-42.
19. Lachenal, D., de Choudens, C. and Bourson, L., "Bleaching of mechanical pulp to very high brightness", 1986 Pulping Conference, p.569-573.
20. Strand E., Moldenius S., Koponen, R., Viljakainen E., and Edwards L.L., "Optimization of peroxide bleaching systems", *Proceedings TAPPI Pulping Conference*, Vol. 3, November 1987, pp. 497-503.
21. Lafrenière, S., "Optimisation de séquences de blanchiment de pâtes mécaniques et chimico-thermo-mécanique", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, (1992).
22. Allison, R.W., Graham, K.L. and Richardson, J.D., "Effect of Pulping Conditions on the Peroxide Bleachability of CTMP from Radiata Pine", *APPITA*, Vol. 43, No. 2, March 1990, pp. 117-124.
23. Matte, D. and Gaulin A., "Blanchiment de la pâte thermo-mécanique à l'aide de sulfite de sodium", *Conférence technologique estivale*, Mai 1987, pp. 1-5.
24. Joachimides, T., "High Brightness Mechanical Pulps", *Proceedings TAPPI Pulping Conference*, October 1989, pp. 131-139.
25. Gentile, V.M. and Wilder, H.D., "Method for producing pulp using pre-treatment with stabilizers and defibration", U.S. Patent 4,849,053, July 18, 1989.
26. Strunk, W.G., Hills, W.A., Klein, R.J. and Sferrazza, M.J., "High Strength Softwood Rejects by Bleaching with Peroxide before Refining", *Proceedings TAPPI Annual Meeting*, February 1988, pp. 49-61.
27. Sferrazaa, M.D., Strunk W.G., McConnell, J.P., Hills, W.A. and Klein, R.J., "Alkaline peroxide treatment of Southern Pine TMP rejects", *Proceedings TAPPI Pulping Conference*, October 1988, pp. 617-629.
28. Lafreniere, S., Janknecht, S., Dessureault, S. and Barbe, M.C., "The importance of pulp washing in peroxide bleaching", To be published.
29. Gaytan, P., Leduc, C., Janknecht, S. and Barbe, M.C., "Bleaching response of mechanical and chemi-mechanical pulps of *Pinus Caribaea* var *Hondurensis*", *ATCP Conference 1990*, Mexico, May (1990).
30. Meyrant, P. and Kouk, R.S., "High brightness CTMP. Which medium consistency process to choose?", 1987 Mechanical Pulping Conference, p.81-86.
31. Berger, M.I., Meier, J., Suss, H.U. and Schmidt K., "Two-stage Peroxide Bleaching - Method of Choice for Mechanical Pulps", 1989 Pulping Conference, p.249-259.
32. Meyrant, P. and Dodson, M., "High consistency bleaching: a must for high brightness targets?" *TAPPI Journal*, January 1990, p.109-114.

BLEACHING PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF BCTMP PULPS OF HIGH BRIGHTNESS

S. Janknecht, S. Dessureault, S. Lafrenière¹ and M.C. Barbe²

HYMAC LTD.
1867, Berlier Street
Laval, Québec
CANADA
H7L 3S4

ABSTRACT

Several processes used for bleaching mechanical and chemi-mechanical pulps to high brightness levels are compared in terms of peroxide charge required to reach a given Iso-brightness level, the estimated bleaching costs, the maximum Iso-brightness values obtained, the dry sheet structural, mechanical and optical properties of the bleached pulps, the final product quality in terms of contaminants in the pulp and the impact of each plant on the pulp mill effluent. The processes evaluated are: (1) single stage peroxide bleaching (P) at high consistency (HC) with and without post washing of the pulp, (2) double stage peroxide bleaching sequences (PP) with the first stage at medium consistency and the second at high consistency (MC, HC) and (3) double stage bleaching sequences (PY) with peroxide in the first stage at high consistency followed by hydrosulfite in the second stage at medium consistency with and without post washing. It is shown that, for either Spruce/Balsam or Pine CTMP pulps, the double stage bleaching sequence using peroxide in the first stage and hydrosulfite in the second (PY) is the most cost effective bleaching process in addition to giving maximum achievable brightness. The process also enhances pulp quality in a similar way as the other bleaching sequences using peroxide only (P, PP) while the pollution load of the pulp mill is inferior. The CTMP pulps bleached following the sequence PP have the lowest level of DCM extractives in the final product while the total organic solids and silicate content are the lowest for the PY bleaching sequence.

¹ Graduate Student, M.Sc.A. (Pulp and Paper Science Program).

² Director, Research and Development, Hymac Ltd. and Adjunct professor, Université du Québec à Trois-Rivières.

INTRODUCTION

Sheet brightness is one of the most important quality criteria of printing and writing paper grades on the market. In addition to surface finish, the sheet must be free of dirt and it must be bright with the right bluish shade. The sales price of printing and writing paper grades is directly related to the sheet brightness [1]. With the exception of telephone directory all other paper grades fall within a narrow band when the sales price is plotted as a function of Iso-brightness. The sheet characteristics required on the market for printing and writing grades are achieved by the papermaker by adjusting paper machine and calendering/coating conditions as well as by changing the furnish composition (ratio of mechanical to chemical fibre content, fillers, additives,...). It is well known to the papermakers that the mechanical or chemi-mechanical pulp content decreases when higher quality printing and writing grades are produced.

In order to increase the content of these pulps in the high value added grades, the mechanical pulps must have the right combination of fibre morphological characteristics. In addition to these, an important criteria is evidently the brightness and shade of these pulps. It is currently recognized by all that a breakthrough in bleaching technology is needed to surpass the current plateau level of 80-82 Iso-brightness that exist when bleaching CTMP Spruce/Balsam Mixtures. Aspen BCTMP pulps, however, can be produced at a brightness level of 85-86% Iso-brightness. This explains the current success of these pulps in printing and writing paper grades [2].

There are several bleaching processes or brightening practices that have been proposed or that are currently used to improve the brightness of mechanical pulps [1]. Three bleaching chemicals are currently commonly used; sodium sulfite (Na_2SO_3), sodium hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, designated as Y subsequently in this study) and hydrogen peroxide (H_2O_2 , designated as P subsequently in this study). Sodium borohydride (Na_2BH_4) has also been proposed [3-7] in multistage bleaching sequences. The use of this bleaching chemical, however, has not received commercial acceptance.

Several brightening practices such as the addition of sulfite on chips, in the refiner or in the latency chest, have been used for many years to solve brightness problems associated with the mills use of old wood in the winter and the spring. Brightness gains of 2 to 6 points

can be achieved. The use of hydrosulfite in up-flow bleaching towers at low consistency, in pipes, in chests or as recently proposed in disc refiners or at medium consistency offers several benefits but these practices do not allow for the bleaching of mechanical and chemi-mechanical pulps to high brightness values, desirable for their use in printing and writing grades (80-85+). Peroxide, however, is currently the most favoured bleaching chemical as it allows pulp to be bleached at high brightness levels. Numerous studies and commercial practices confirm that brightness values of 80-82% Iso can be reached with Spruce/Balsam CTMP pulps and values of 86-87% Iso can be reached with Aspen CTMP, CRMP-i and APP pulps with the use of peroxide in one or two stages, interstage or on chips [1,2].

In previous studies [1,3,4,5] we have reported results on multi-stage bleaching sequences involving peroxide as an oxidizing agent and another bleaching chemical as a reducing agent. It was shown that several sequences can also produce high brightness pulps. It was concluded, on the basis of the total peroxide consumed in these different process alternatives, that the sequence in two stage peroxide followed by hydrosulfite (PY) and the sequence in three stage hydrosulfite-peroxide-peroxide (YPP) were the most effective sequences in terms of the maximum brightness levels achieved, pulp yellowness and bleaching costs. It was also shown in another study [5] that CTMP pulps responded in different ways, after bleaching with different chemicals under different sequences, to commercial dyes which are normally added in the paper making process to achieve the right yellow shades in the final sheet. It was concluded that the two stage bleaching sequence peroxide followed by hydrosulfite, was the most cost effective sequence after dye addition.

In a recent study [1] in which bleaching processes for integrated mills and market pulp mills were compared we have shown that the single stage peroxide bleaching at high consistency was a more cost effective process than peroxide bleaching at medium consistency even with recovery of the residual peroxide. It was also shown that a double stage peroxide bleach plant at medium consistency followed by high consistency (MC, HC) was a more cost effective bleaching process than a double stage peroxide bleach plant with both stages at medium consistency (MC, MC) while the PY bleaching sequence was more cost effective than either one of these two double stage peroxide bleaching sequences. Finally it was demonstrated that the bleaching sequence of peroxide followed by hydrosulfite (PY) allowed for achieving the

highest maximum Iso-brightness, highest luminosity, lowest yellow shade and brightness reversion after thermal treatment.

The purpose of this paper is to compare the best bleaching sequences studied in the previous paper [1]; (1) single stage peroxide bleaching (P) at high consistency (HC) with and without post washing of the pulp, (2) double stage peroxide bleaching sequences (PP) with the first stage at medium consistency and the second at high consistency (MC, HC) and (3) the double stage bleaching sequences (PY) with peroxide in the first stage at high consistency followed by hydrosulfite in the second stage at medium consistency with and without post washing. The processes are compared in terms of peroxide charge required to reach a given Iso-brightness level, the estimated bleaching costs, the maximum Iso-brightness values obtained, the dry sheet structural, mechanical and optical properties of the bleached pulps, the final product quality in terms of contaminants in the pulp and the impact of each plant on the pulp mill effluent. In order to evaluate the fresh peroxide charge required, bleaching cost, end-product quality and total pulp mill effluent we have performed detailed mass and energy balance calculations of a CTMP pulping plant with the bleach plants described above using the GEMS simulation package. Laboratory bleaching results obtained for CTMP pulps of a Spruce/Balsam mixtures and of Pinus Radiata were used as the input data.

RESULTS AND DISCUSSION

Several variables affect the chemical consumption, end-product quality and effluent of BCTMP pulp mills. These may be related to the nature of the raw materials and its special characteristics, the refiner pulping plant operating conditions, conception and selection of equipment, the specific chemistry of the pulping and bleaching chemicals used and the operating conditions of the mill. In order to take into consideration these variables in conjunction with the bleach plant specific bleaching and effluent laboratory results, we have taken an approach that consists of simulating the entire CTMP and bleach plants using the computer simulation package GEMS ("General Energy and Material Balance System"). In previous articles this approach was used to compare different process alternatives with Pines [8,9]. Figure 1 illustrates the process flow diagram of the CTMP plant with interstage washing that was used in the present study. The chemical pretreatment and refining

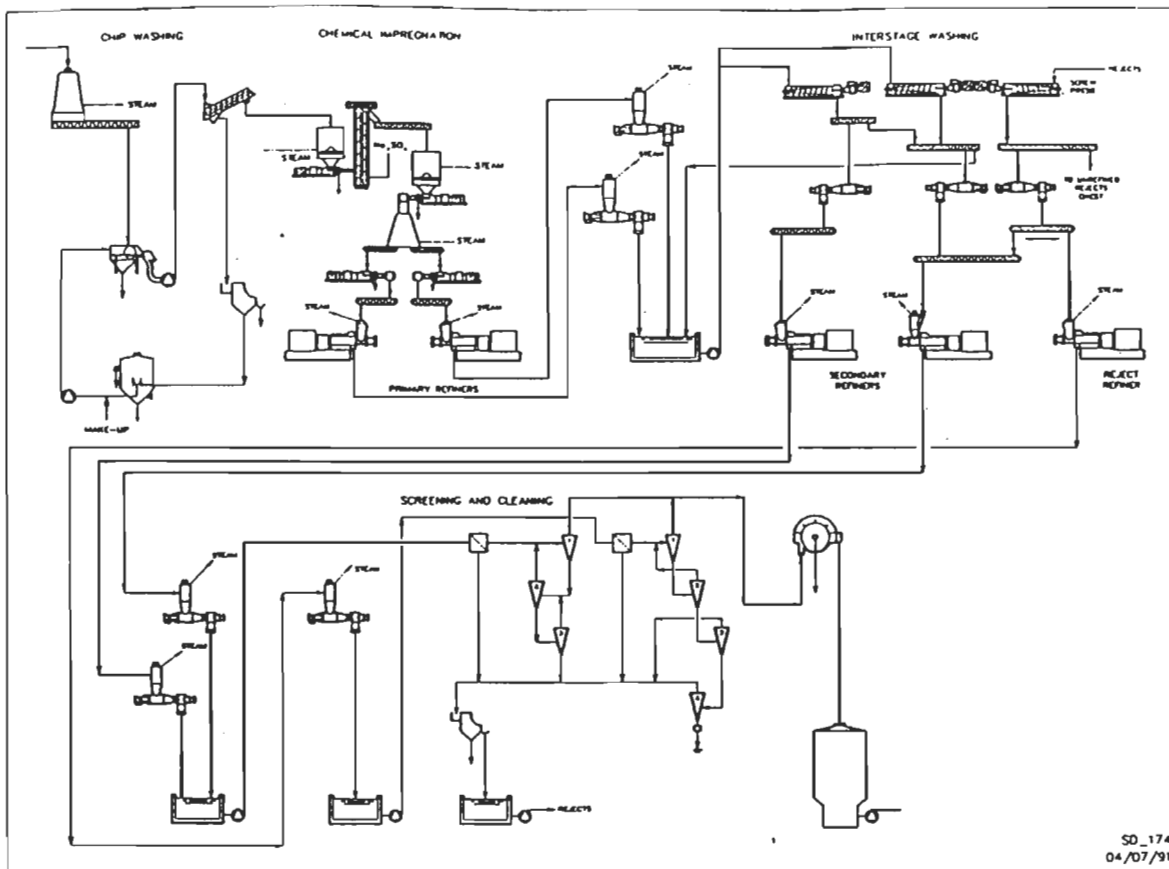
SD_174
04/07/91

Figure 1. The process flow diagram of the CTMP pulping plant used in the present study.

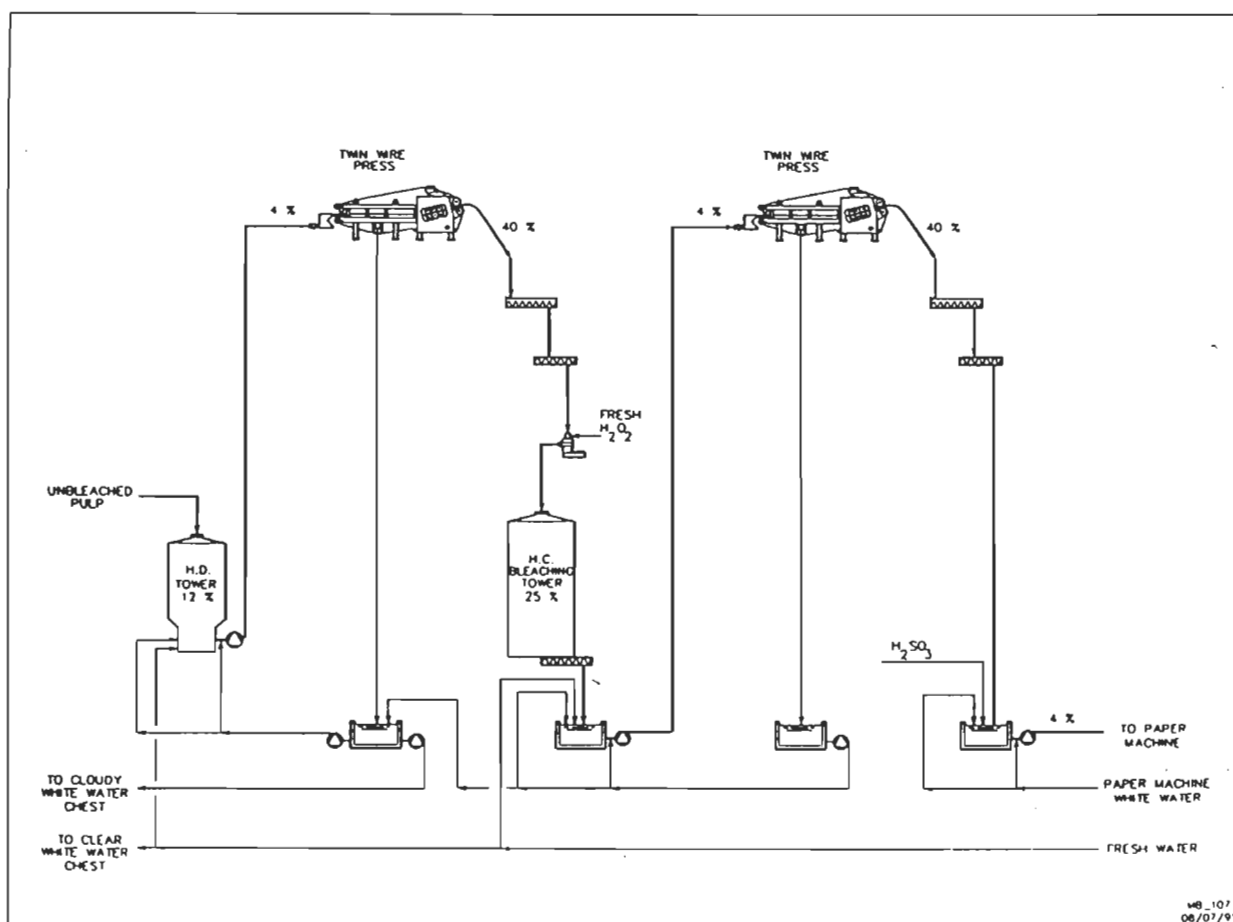
WB_107
06/07/91

Figure 2. The process flow diagram of a high consistency single stage peroxide bleach plant with post washing.

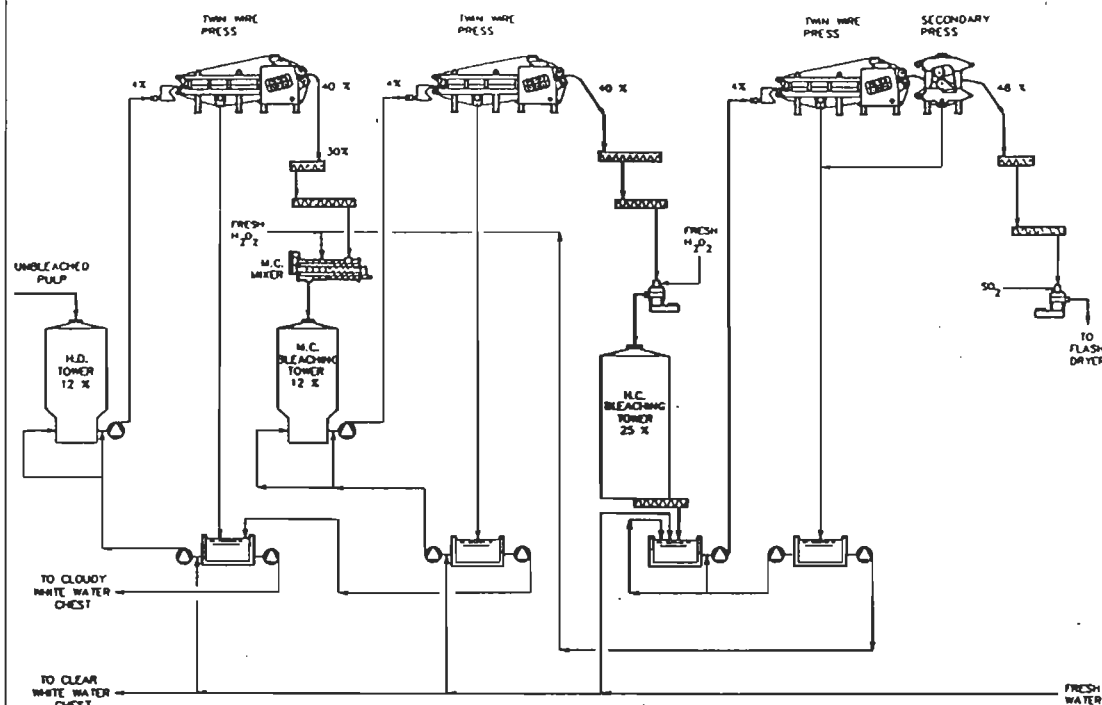
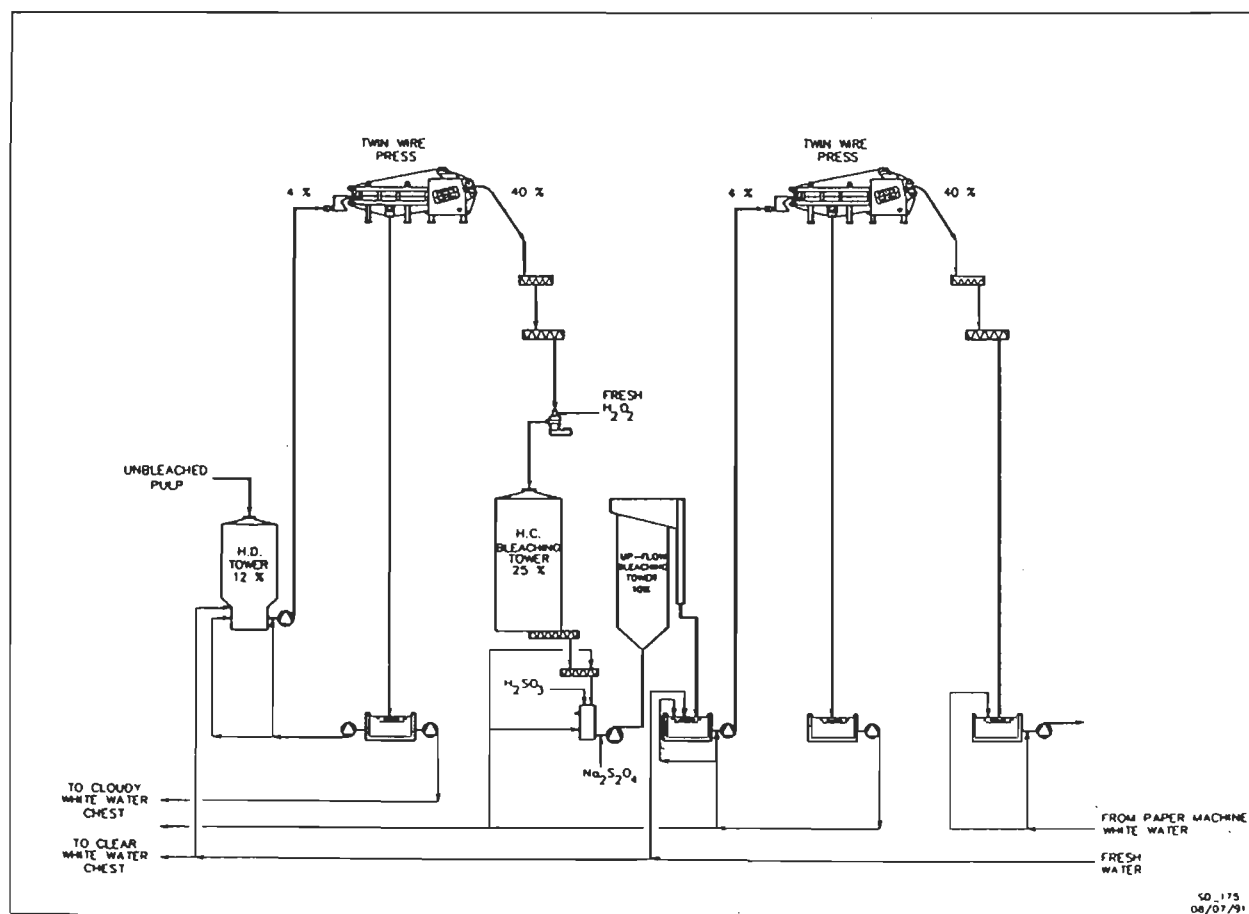


Figure 3. The process flow diagram of a double-stage peroxide bleach plant (MC, HC) with recirculation of the residual peroxide and counter current washing.

64
08/07/91



50-175
08/07/91

Figure 4. The process flow diagram of the peroxide-hydrosulfite bleach plant. The peroxide bleaching stage is done at high consistency and the hydrosulfite bleaching stage is done at medium consistency.

Table 1.
Chemical pretreatment and refining conditions of the CTMP plant

<u>Wood Species</u>	<u>Spruce/Balsam</u>	<u>Radiata Pine</u>
DCM Extractives in Wood (%)	1.8	4.0
Reaction Bin		
Temperature (°C)	95	95
Retention Time (min.)	30	30
Preheater		
Temperature (°C)	115	115
Retention Time (min.)	3	3
Impregnation Chemicals Na_2SO_3 (%)	3	3
DTPA (%)	0.4	0.4
Specific Energy to 100 ml CSF (MWh/odt)	2.38	2.67
Pulp Production (odmt/day)	485	430
Fresh Water Consumption (m^3/odmt)	15	15

conditions used in the process simulation for Spruce/Balsam and Pine are given in Table 1. Laboratory results of Iso-brightness as a function of peroxide added and consumed, as well as hydrosulfite charge, were used as the input data in the mass balance calculations. The effect of sodium sulfite and dissolved organic solids were taken into consideration in the current work. The relation between peroxide and dissolved organic present in the white water was taken from another study [10]. The stoichiometric equation of the oxidation of sodium sulfite into sodium sulfate, in the presence of peroxide, was used to take into account the effect of the sodium sulfite carry over from the refiner pulping plant.

In the whole mill simulated (pulp + bleaching plants), a total of $15 \text{ m}^3/\text{odmt}$ of fresh water is added at the end of the process, in the bleach plant, and a counter-current washing strategy is used. The sewer points are at the fourth stage cleaner of the reject line, at the interstage washing presses and at the chip washing system. The bleach plants evaluated in the present study are represented in Figures 2, 3 and 4.

In the single stage peroxide bleach plant of figure 2, a twin wire press is used to wash and thicken the stock prior to bleaching. A high efficiency is required to remove sodium sulfite, dissolved organics, DCM extractives and metal ions carried over from the CTMP plant. The twin wire press at the outlet of the bleach plant allows for the washing of residual peroxide, saponified extractives, wood dissolved organics and total inorganic solids that are used or produced upon peroxide bleaching at high pH levels. The white water recirculation strategy of this type of bleach plant involves the use of some of the filtrate from the post bleaching twin wire press in the transfer chest at the bottom of the high consistency bleaching tower. The excess filtrate, containing some residual peroxide, is sent up-stream in the process to react with the residual sodium sulfite and dissolved organic solids of the CTMP plant. All mill fresh water is added in the bleach plant. 50% of this water is added in the transfer chest at the discharge of the bleaching tower in order to minimize the contaminants in the final pulp. The remaining 50% is added at the bottom of the high density storage tower located prior to the bleach plant to increase the washing efficiency of the press.

In the double stage peroxide bleach plant (PP) of figure 3, the first stage bleaching is done at medium consistency (12%) and the second stage at high consistency (25-30%). At equilibrium the fresh peroxide is added in the second stage and most of the recovered residual peroxide from the final twin wire press is reused in the first stage. A substantial amount of the filtrate from the post bleaching twin wire press is used with fresh water for dilution of the pulp in the transfer chest at the bottom of the high consistency bleaching tower. The remaining fresh water is equally divided between the bottom of the medium consistency bleaching tower and the bottom of the high density storage tower for maximum washing efficiency of the contaminants prior to each bleaching stage.

In the double stage bleach plant PY of figure 4, the first stage bleaching is done at high consistency (25-30%) using peroxide while the second stage is done at medium consistency (10%) using sodium hydrosulfite. The residual peroxide of the first stage is neutralized with H_2SO_3 while the pulp is being diluted in a M.C. pump that feeds the hydrosulfite bleaching tower. A part of the filtrate from the final washing twin wire press after hydrosulfite bleaching is used for dilution in the M.C. pump. The remaining filtrate is sent to the cloudy white water chest of the disc filter. 50% of the fresh water used is added for washing at the outlet of the hydrosulfite bleaching tower while the remaining is added at the bottom of the high density storage tower.

Brightness gain, maximum Iso-brightness and bleaching costs

In figure 5 is compared Iso-brightness and estimated bleaching cost for commercial Spruce/Balsam from mill B and Pinus Radiata CTMP pulps following single stage peroxide bleaching (P), the double stage peroxide bleaching (PP) and the peroxide-hydrosulfite bleaching with 1% hydrosulfite charge (PY). It can be observed that the two double stage bleaching sequences (PP, PY) require less peroxide than the single stage peroxide sequence (P) to reach a given Iso-brightness level. The sequences rate in the following order: PY, PP and P. As reported in previous studies [1,3,4] these results clearly show the advantage of the PY bleaching sequence over the others. Lower peroxide is required particularly at high brightness values. The PY sequence further more can lead to lower bleaching costs to reach a given brightness level. Chemical unit costs used in this study are listed in Table 2. The savings are related to the relative price of sodium

hydrosulfite and peroxide and to the substitution ratio of the former by the latter. As can be seen from the results of figure 5 the substitution ratio is dependent on the pulp evaluated. We observe no savings in bleaching costs for the Spruce/Balsam CTMP pulp from mill A. Current studies are aimed at determining the effect of wood species (chromophores to be modified), metal ion content in the pulp, complexing agents used,... on the substitution ratio.

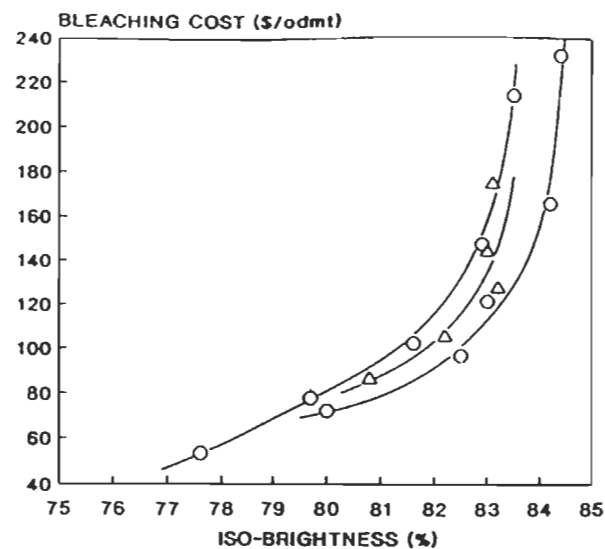
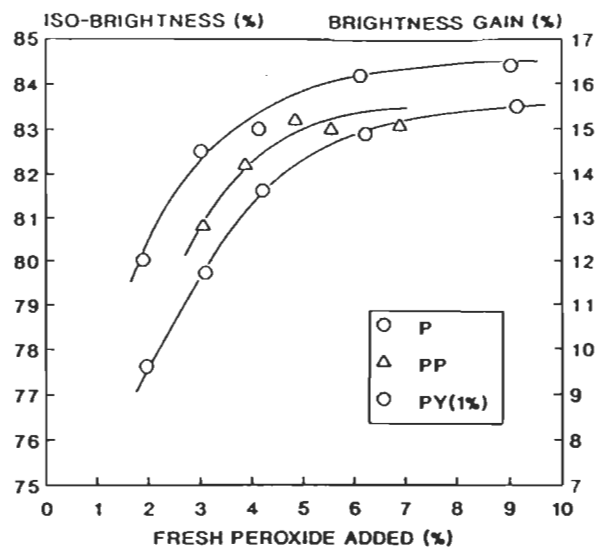
The PY bleaching sequence therefore can offer benefits in reducing bleaching costs in integrated mills. However this needs to be confirmed with laboratory results obtained with the pulp produced in the mill. The results of figure 5 are of great interest for market BCTMP mills where it is usual practice to bleach with peroxide in two successive stages. In a previous study [1] we have shown that a double stage peroxide bleach plant at medium consistency followed by high consistency (MC, HC) was a more cost effective bleaching process than a double stage peroxide bleach plant with both stages at medium consistency (MC, MC). As the results of figure 5 compare the best double stage peroxide bleaching process (PP) with the PY bleaching sequence it may be concluded that important savings and higher maximum brightness could also be obtained with the PY sequence if it would be used in BCTMP market pulp mills.

Pulp quality changes upon bleaching

In peroxide bleaching processes as high brightness are achieved high levels of alkalinity are used. This results in appreciable yield drop with corresponding increases in fibre flexibility, conformability and collapse. It became of interest in our study therefore to evaluate and compare the pulp quality after P, PP and PY bleaching. Freeness, dry sheet structural, mechanical and optical properties of the sheets were measured on the unbleached and bleached pulps.

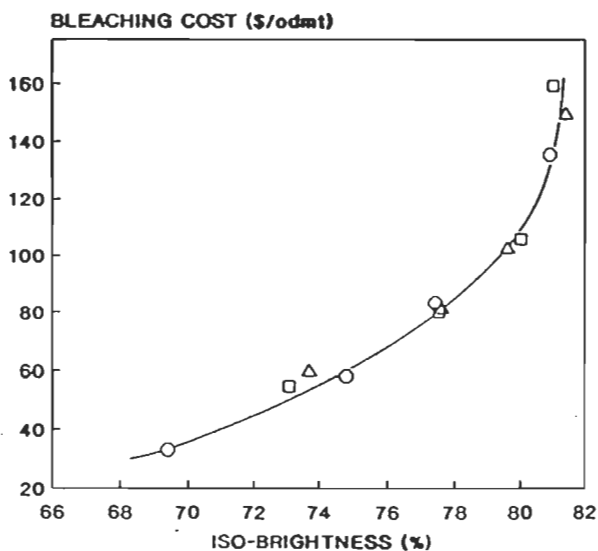
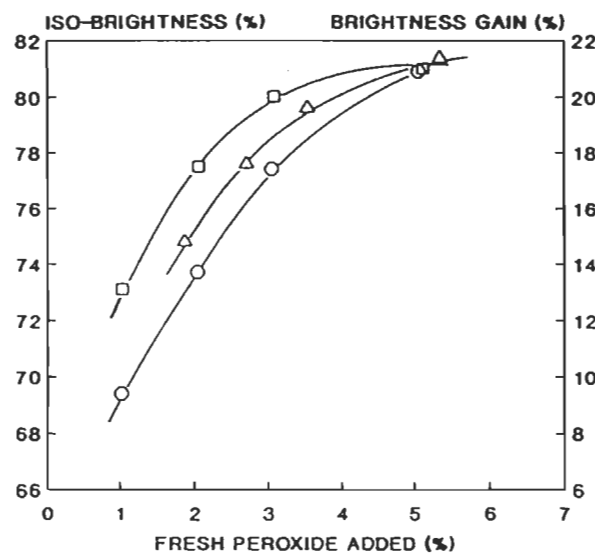
In figure 6 is shown the freeness of the BCTMP Spruce/Balsam (mill B) and Pinus Radiata pulps as a function of sheet Iso-Brightness for the P, PP and PY bleaching processes evaluated. It can be observed that all bleaching processes exhibit a similar trend. The freeness increases by 5 and 11 points for the Spruce/Balsam and Radiata Pine pulps with increases in 10 points in Iso-brightness. This is due to fines dissolution in the presence of alkali at high pH. There may also be some curl-setting occurring during the treatment of the pulps at high consistency [11]. The increased curl can lead to

SPRUCE/BALSAM CTMP - MILL A



201

SPRUCE/BALSAM CTMP - MILL B



RADIATA PINE

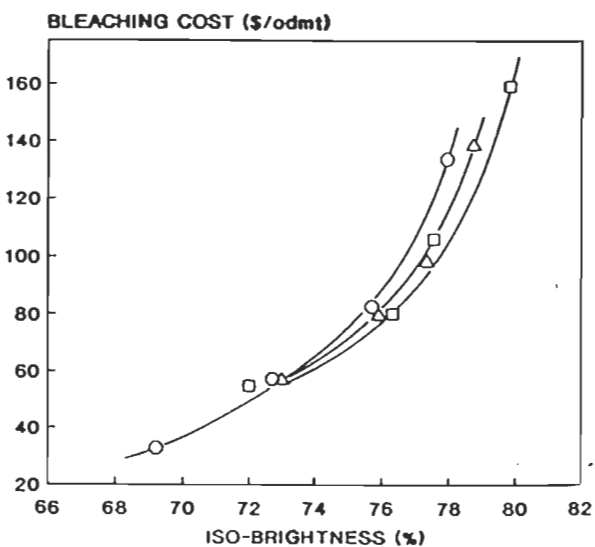
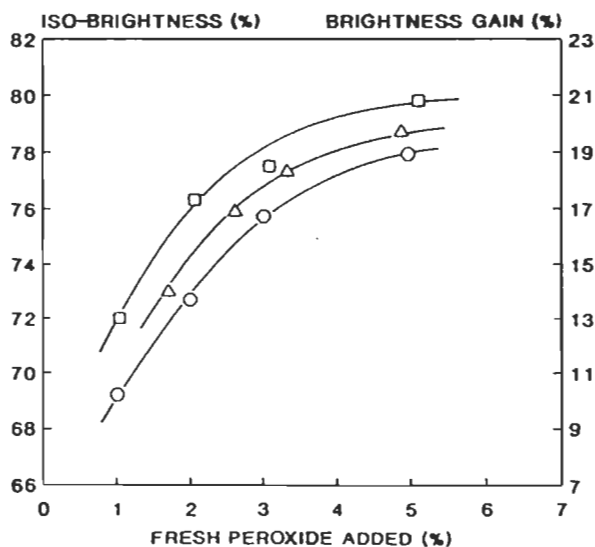
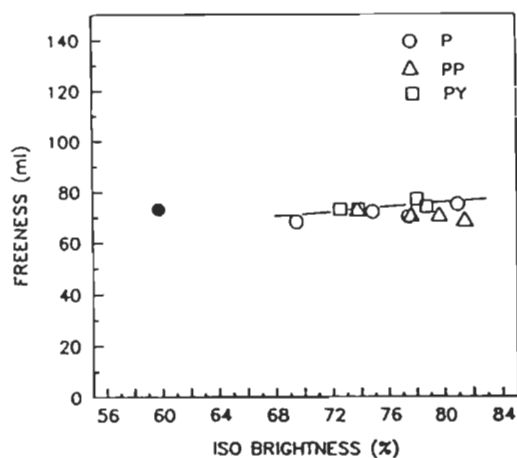


Figure 5. Comparison of Iso-brightness and estimated bleaching cost for commercial Spruce/Balsam and pinus radiata CTMP pulps following single stage peroxide bleaching at high consistency, the double stage peroxide bleaching (MC,HC), and peroxide-hydrosulfite bleaching with a 1% hydrosulfite charge.

SPRUCE/BALSAM



RADIATA PINE

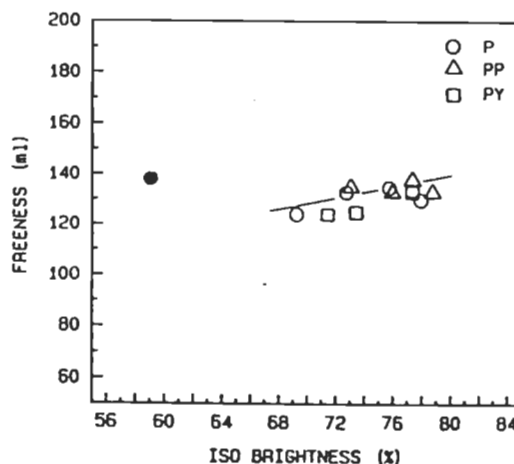
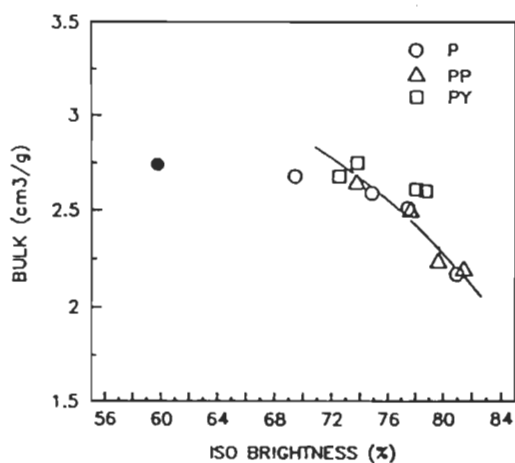


Figure 6. Freeness of the BCTMP Spruce/Balsam (mill B) and Pinus Radiata pulps as a function of sheet iso-Brightness for the P,PP and PY bleaching processes evaluated. [(●) represents the unbleached pulp].

SPRUCE/BALSAM



RADIATA PINE

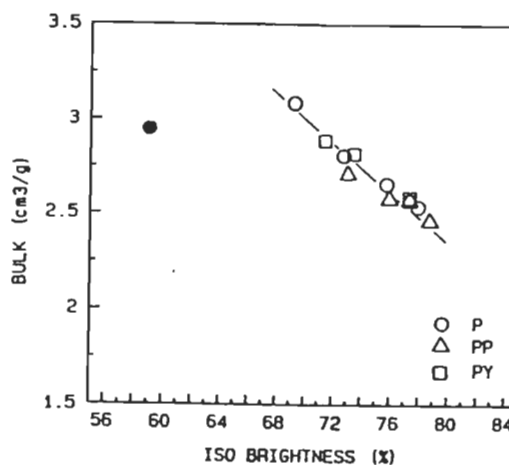


Figure 7. Bulk of the BCTMP Spruce/Balsam (mill B) and Pinus Radiata pulps as a function of sheet iso-brightness for the P,PP and PY bleaching processes evaluated. [(●) represents the unbleached pulp].

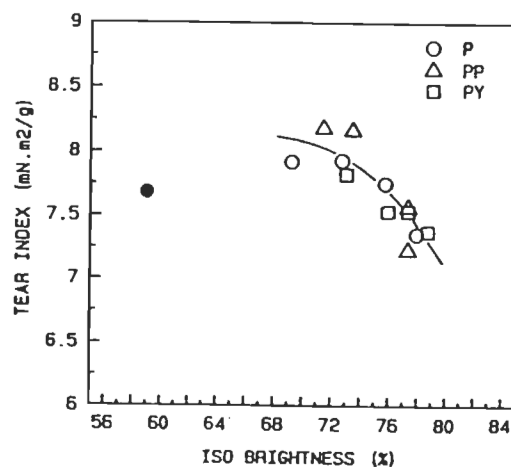
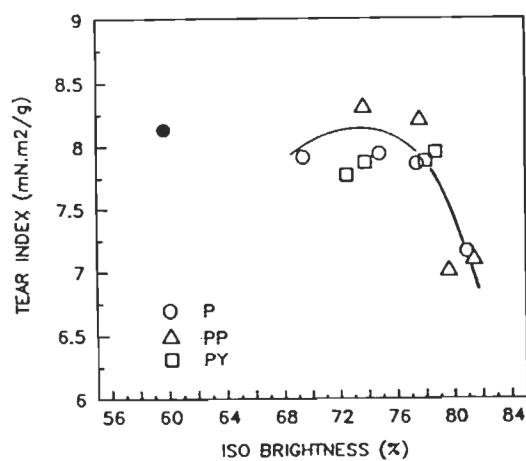
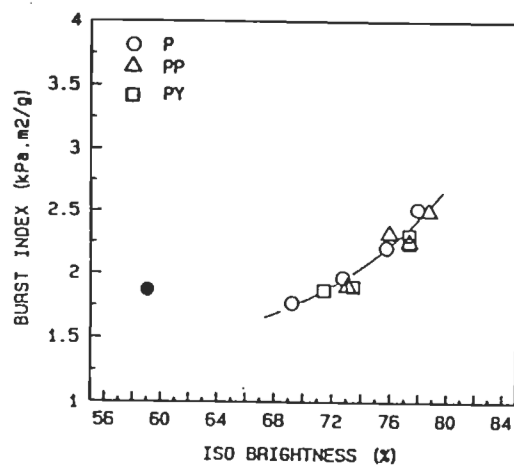
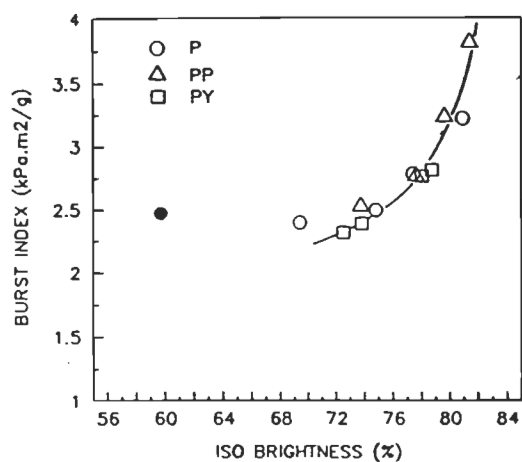
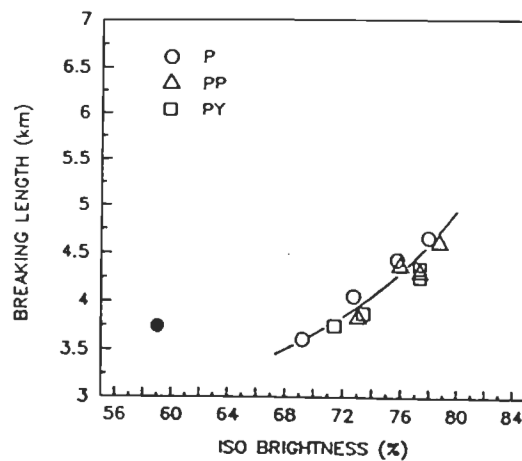
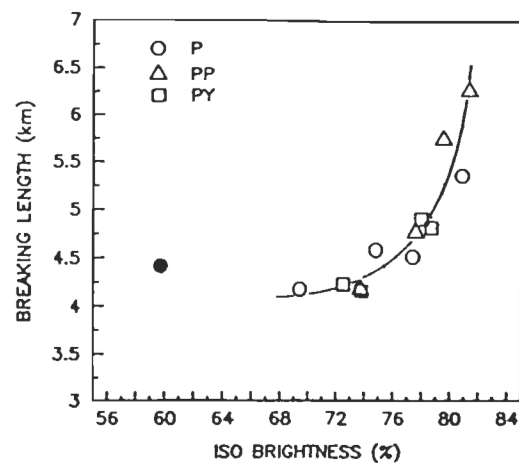


Figure 8. Breaking length, burst index and tear index of the BCTMP Spruce/Balsam (mill B) and Pinus Radlata pulps as a function of sheet Iso-brightness. [(●) represents the unbleached pulp].

SPRUCE/BALSAM

RADIATA PINE

204

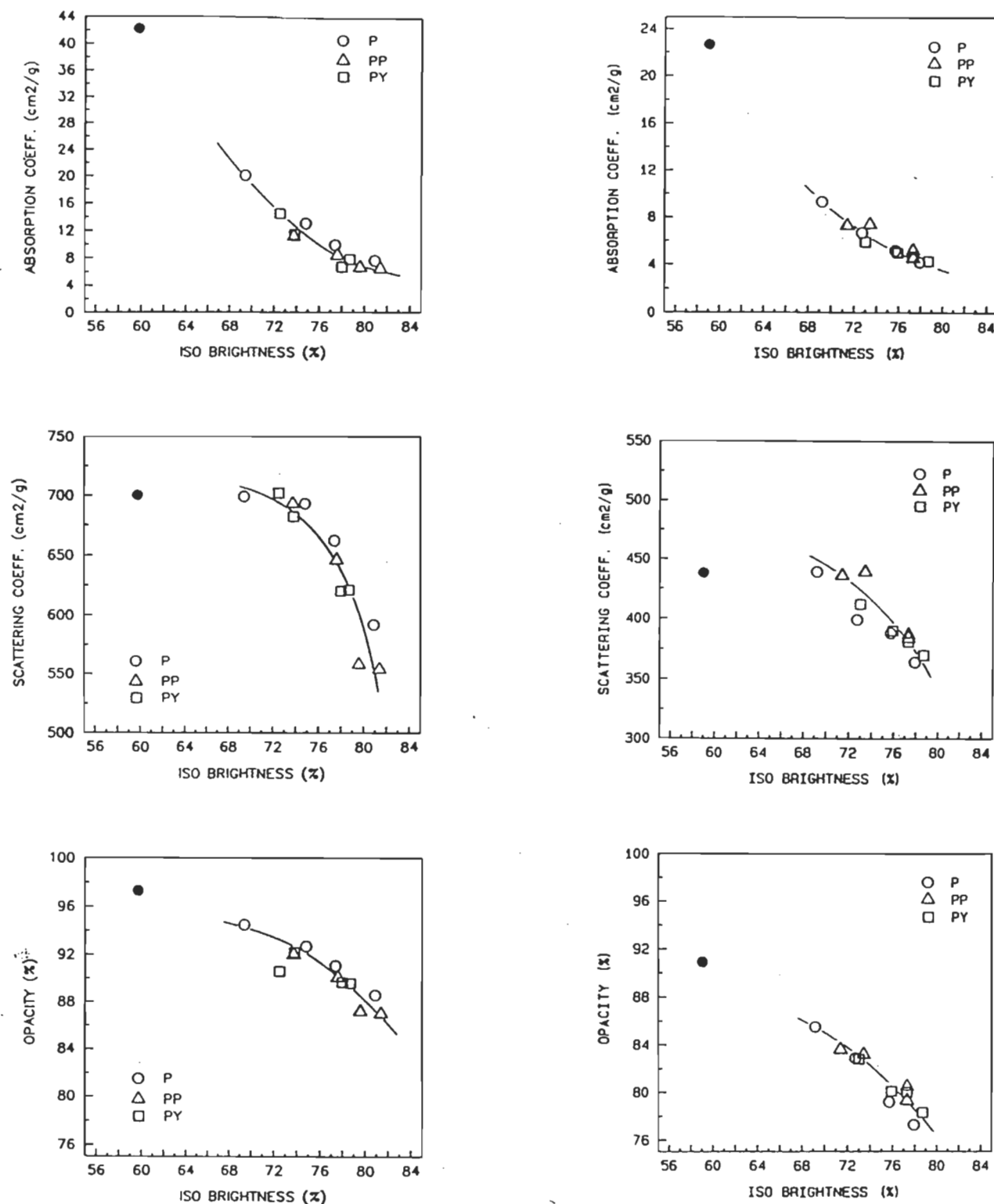


Figure 9. Absorption coefficient, Scattering coefficient and opacity of the BCTMP Spruce/Balsam (mill B) and Pinus Radiata pulps as a function of sheet iso-brightness. [(●) represents the unbleached pulp].

Table 2.
Estimated Chemical Unit Costs

	<u>CD\$/kg</u>
Hydrogen Peroxide	1.775
Sodium Silicate	0.192
Sodium Hydroxide	0.388
DTPA	1.321
Magnesium Sulfate	0.375
Sulfur Dioxide	0.298
EDTA	1.024
Sodium Hydrosulfite ⁽¹⁾	1.529

(1) Sodium Hydrosulfite generated from BOROL solution

SOURCE: Chemical Marketing Report, June 25, 1990

higher freeness of the bleached pulp. The decreased sheet bulk with increased Iso-brightness, as shown in figure 7, clearly demonstrate the increased fibre flexibility, conformability and collapse occurring upon alkaline treatment conditions of peroxide bleaching. All bleaching processes exhibit a similar trend. Bulk is decreased by approximately 10% and 20% for the Spruce/Balsam and Radiata Pine pulps respectively. The improved sheet consolidation or lower bulk gives rise to improved strength properties of the order of 20 to 30%. In figure 8, it can be observed that breaking length and burst index of the pulps increase as a function of sheet Iso-brightness. Tear index may or may not decrease however. The sheet optical properties of figure 9 are consistent with bleaching. Absorption coefficient and opacity decreases with Iso-brightness while the improved bonding area and lower fines content reduce the sheet scattering coefficient.

Impact on mill effluent

With the current revision of governmental regulations for effluent discharge from paper mills [12], it is of interest to assess the impact of each bleach plant on the total mill effluent. This was done by using results from our data bank and laboratory effluent results for computer simulation of the plants.

In figure 10 is illustrated the relationship of COD with the total organic dissolved solids. As can be seen from the graph, the relationship is linear and is independent of the wood species and of the chemicals used in the specific processes (pulping or bleaching). This indicates that for any unbleached or bleached pulp produced in the laboratory, the amount of dissolved organic solids generated during chemical reactions can be calculated from the COD measurement. The yield loss associated to this organic substance release can subsequently be inferred.

We have evaluated in the laboratory the variation of COD, therefore the yield loss, occurring following bleaching at different peroxide and hydrosulfite charges for single stage peroxide bleaching P and the double stage bleaching sequence PY. An optimum alkalinity (defined as $\text{NaOH} + 0.11 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ (w/w fibre)) of 1.2 to 1.0 in H_2O_2 (w/w) was applied in peroxide bleaching in accordance with current practice [13-15]. As can be observed in figure 11 a linear relationship was found as a function of total alkalinity of the peroxide bleaching stage. It is the same for the Spruce/Balsam mixture and the Radiata Pine. The use of 0.5% and 1.5% hydrosulfite increases the COD load as shown in the figure.

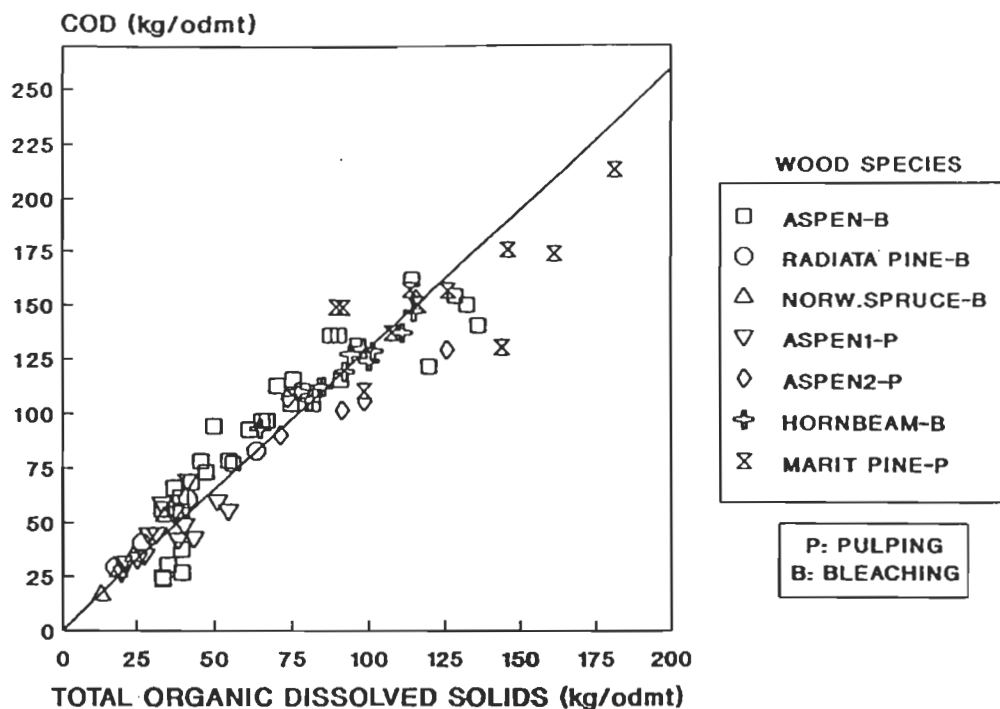


Figure 10. COD as a function of total organic dissolved solids for the pulping and bleaching of different wood species. (Laboratory data).

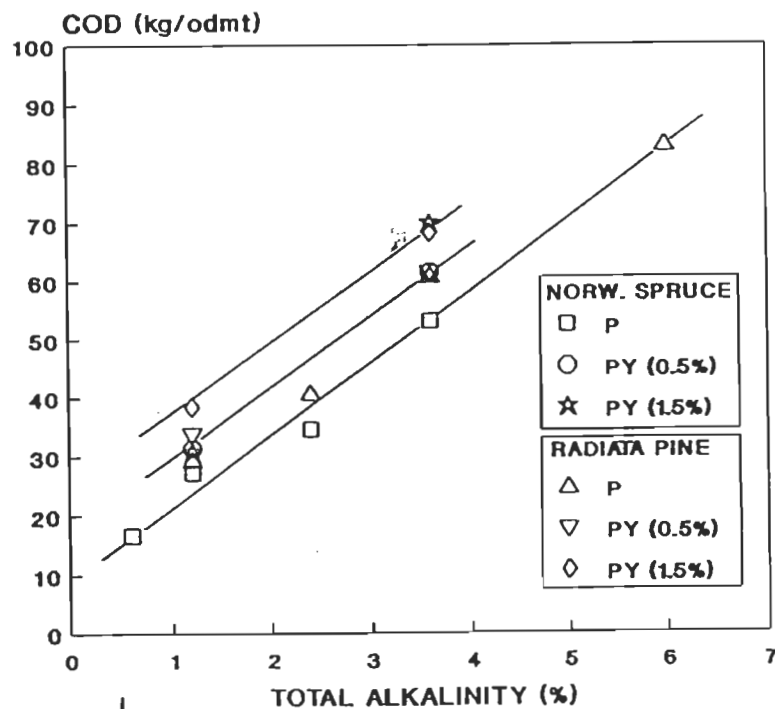


Figure 11. COD generated as a function of total alkalinity of the peroxide bleaching stage as measured in the laboratory after bleaching of the CTMP Spruce/balsam and pinus radiata pulps following the conditions of each of the bleaching processes investigated.

Making use of the correlations illustrated in figure 10 and 11 it was possible to assess accurately the yield loss during chemical reactions and infer the pollution load of the total mill as well as the end-product quality of the pulps. In figure 12, the COD levels and the total process yield of each bleaching process evaluated is given as a function of the sheet Iso-brightness of the BCTMP pulps. The process yield reported do not include the fibre loss. It can be observed that the pollution load of pulp mills increases appreciably. At a given Iso-brightness level the CTMP plant with the PY bleaching sequence has the lowest COD and highest yield of all the bleaching processes evaluated.

End-product quality considerations

As careful considerations is given in mills to the contaminants in the pulp sent to the paper machine or to the flash drier we have pursued our comparison of the bleaching process alternatives by calculating the concentration of contaminants in the end-product. DCM extractives, total organic solids, peroxide and silicate content in the final BCTMP pulp were evaluated. Data were obtained with and without a wash press added after bleaching. Results obtained are given in tables 3 and 4. The plants illustrated in figures 2, 3 and 4 are those simulated with a wash press after bleaching plant discharging at 40 and 50% consistency. We have also obtained results for bleach plants in which no washing was involved. In these cases, the bleached pulps were diluted at the outlet of the bleaching tower to 4% consistency with 20 m³/odmt of paper machine white-water at 65°C containing 100 ppm organic dissolved solids.

It can be observed from the results of table 3 and 4 that the pressing stage after bleaching, in either the single stage peroxide bleach plant (P) or the double stage PY bleach plant, reduces appreciably the quantity of contaminants in the bleached pulp sent to the paper machine. As a consequence the amount of these contaminants in the effluent increases. The higher the discharge consistency of the press the cleaner the product. The double stage peroxide bleach plant (PP) with its intrinsic three stage washing allows for the production of the cleanest pulp with the lowest amount of contaminants. The pulp cleanliness from all bleach plants can be improved with the use of more fresh water. The addition of a wash press between the peroxide and the hydrosulfite bleaching stages in the PY sequence would also result in improved pulp cleanliness.

For the production of certain specialty paper grades of high brightness such as SC/LWC, it may be preferable to bleach the mechanical or the chemi-mechanical pulp and proceed with a washing stage after bleaching. The press after the bleach plant allows for washing out the dissolved organic solids and silicate from the pulp before sending it to the paper machine. The benefits of this approach were discussed previously in papers on Pine bleaching [8,16]. We proposed that the bleach plant constitute the system which allows for removal of pitch from Pine in the paper mill and ensures that product quality is met. This white-water recirculation strategy will prevent pitch, linting/dusting problems, and potential paper machine runnability problems [17]. It will also avoid the decrease in pulp brightness associated with the use of alum in the white water circuit of the machine [16].

SUMMARY

The following conclusions can be derived from our comparison of the P, PP and PY bleaching sequences:

- (1) The peroxide chemical consumption for the bleaching sequence PY is inferior to the sequence PP and both are inferior to the sequence P.
- (2) The use of the PY bleaching sequence can lead to savings in bleaching cost depending on the relative cost of sodium hydrosulfite and peroxide and the substitution ratio of the former by the latter.
- (3) Higher maximum brightness levels are reached with the sequence PY compared to PP or P bleaching. This may be of great interest for BCTMP market pulp mills.
- (4) Upon bleaching the yield drop and corresponding increases in fibre flexibility, conformability and collapse leads to improvements of 20 to 30% in strength properties for a 10 point Iso-brightness gain. Bulk decreased by 10 to 20%. Freeness increases by approximately 8% due to fines loss.
- (5) The pollution load of pulp mills increases appreciably upon bleaching. At a given Iso-brightness level it is less for the sequence PY compared to the sequences PP and P.
- (6) The CTMP pulps bleached following the sequence PP have the lowest level of DCM extractives in the final product while the total organic solids and silicate content are the lowest for the PY bleaching sequences.

SPRUCE/BALSAM

RADIATA PINE

208

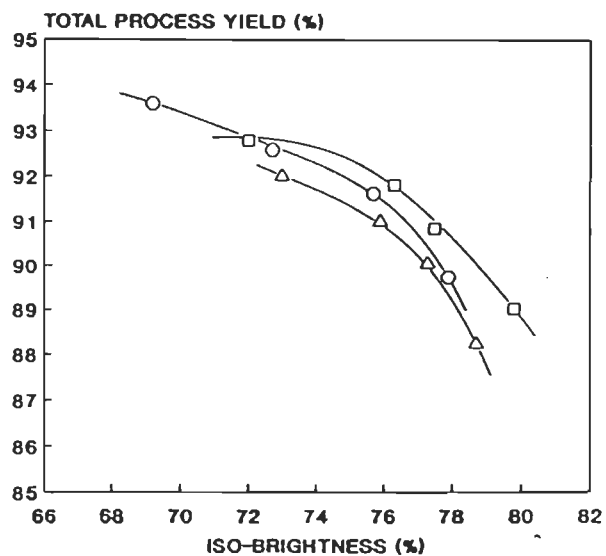
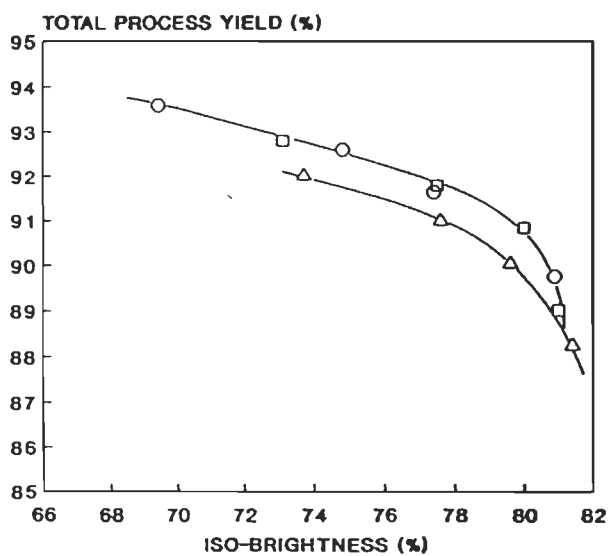
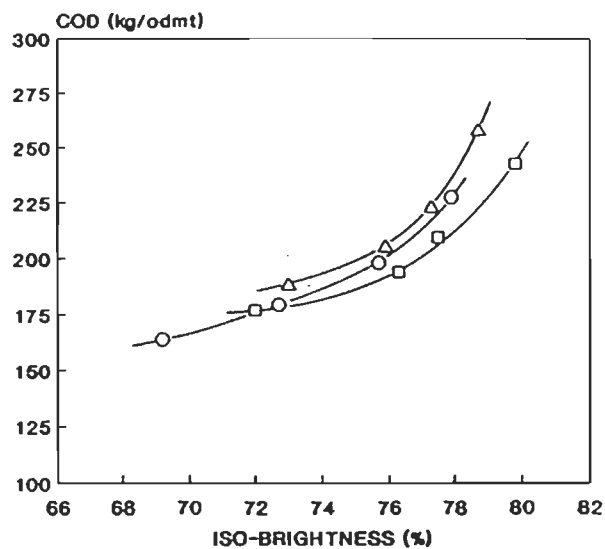
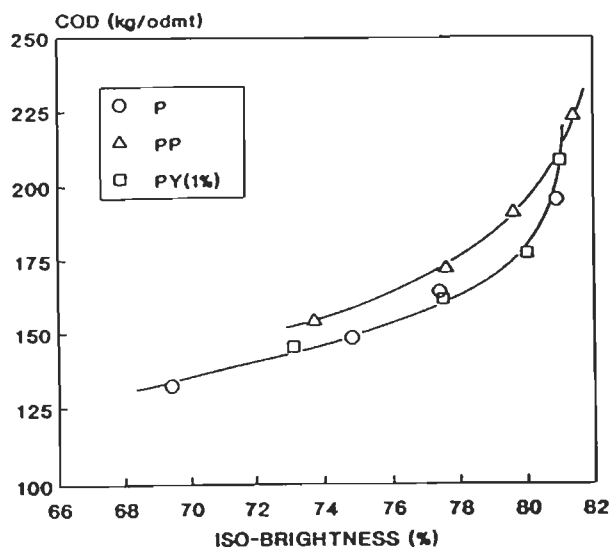


Figure 12. COD and total process yield (pulp and bleaching) as a function of sheet iso-brightness of the BCTMP pulps.

Table 3. End Product Quality and Pulp Mill Effluent Characteristics; Spruce/Balsam BCTMP at 76% ISO-Brightness

BLEACHING PROCESS	P			PP		PY		
Peroxide Added (kg/odt)	23.5	23.5	23.4	20.5	20.3	16.1	16.1	15.9
Hydrosulfite Added (kg/odt)	-	-	-	-	-	10.0	10.0	10.0
Final Product Consistency to Paper Machine (%)	40	50	4	40	50	40	50	4
End Product Quality to Paper Machine								
. DCM Extractives (kg/odt)	0.27	0.25	0.54	0.09	0.08	0.28	0.26	0.56
. Total Organic Solids (kg/odt)	7.6	5.7	37.7	9.4	7.6	7.7	5.8	38.8
. Peroxide (kg/odt)	0.59	0.45	3.1	1.5	1.2	-	-	-
. Silicate (kg/odt)	8.1	7.4	19.9	8.1	7.8	5.5	5.0	13.5
. pH	8.9	9.0	8.4	9.0	9.1	6.8	6.8	6.5
. COD (kg/odt)	10.2	7.8	49.2	12.6	10.2	10.3	7.9	50.6
Total Mill Effluent (CTMP plus Bleaching)								
. Volume (m ³ /odt)	13.9	14.4	11.2	14.3	14.8	14.0	14.5	11.3
. Temperature (°C)	83	83	88	85	84	83	82	88
. Suspended Solids (kg/odt)	42.5	43.2	38.0	43.0	43.8	42.6	43.3	38.1
. Total Organic Solids (kg/odt)	108.0	110.2	80.6	110.6	112.8	109.1	111.2	80.6
. pH	8.5	8.5	6.9	8.2	8.2	6.9	6.9	6.9
. COD (kg/odt)	142.5	145.3	107.0	145.9	148.8	143.9	146.7	107.0
. BOD ₇ (kg/odt)	64.1	65.4	48.1	65.7	66.9	64.7	66.0	48.1
Yield (%)	92.3	92.3	92.3	91.7	91.7	92.2	92.2	92.2
Yield (% Including Fibre loss)	87.9	87.8	88.3	87.2	87.2	87.8	87.7	88.2

Table 4. End Product Quality and Pulp Mill Effluent Characteristics; Radiata Pine BCTMP at 76% ISO-Brightness

BLEACHING PROCESS	P			PP		PY		
Peroxide Added (kg/odt)	30.0	30.0	30.3	25.2	24.7	19.6	19.6	19.3
Hydrosulfite Added (kg/odt)	-	-	-	-	-	10.0	10.0	10.0
Final Product Consistency to Paper Machine (%)	40	50	4	40	50	40	50	4
End Product Quality to Paper Machine								
. DCM Extractives (kg/odt)	0.61	0.57	1.24	0.20	0.19	0.65	0.59	1.29
. Total Organic Solids (kg/odt)	9.4	7.2	47.0	11.8	9.6	8.9	6.8	44.3
. Peroxide (kg/odt)	1.9	1.5	10.4	2.8	2.3	-	-	-
. Silicate (kg/odt)	10.4	9.5	26.0	10.3	9.9	6.6	6.0	16.4
. pH	9.9	10.0	9.4	10.1	10.1	6.8	6.8	6.5
. COD (kg/odt)	12.6	9.7	61.2	15.7	12.8	11.9	9.1	57.8
Total Mill Effluent (CTMP plus Bleaching)								
. Volume (m ³ /odt)	13.8	14.3	11.1	14.3	14.8	13.7	14.2	11.0
. Temperature (°C)	83	82	88	84	83	82	82	88
. Suspended Solids (kg/odt)	42.4	43.2	37.9	43.2	44.1	42.2	43.0	37.7
. Total Organic Solids (kg/odt)	138.8	141.5	104.4	143.9	146.5	136.8	139.0	103.8
. pH	9.5	9.6	6.9	8.4	8.4	7.0	6.9	6.9
. COD (kg/odt)	182.5	185.9	137.9	189.0	192.4	179.8	182.6	137.0
. BOD ₇ (kg/odt)	82.1	83.6	62.0	85.0	86.6	80.9	82.2	61.6
Yield (%)	91.6	91.6	91.7	91.0	91.0	91.9	91.9	91.9
Yield (% Including Fibre loss)	87.2	87.1	87.6	86.5	86.4	87.4	87.4	87.8

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Pulp samples:

The results for two commercial chemi-thermomechanical pulps of Spruce/Balsam of two Eastern Canadian newsprint and specialty grade mills are shown in this article. The Pinus Radiata CTMP pulp was made in the pilot plant using chips obtained from Australia. The pulps were prepared in the pilot plant following a procedure described elsewhere [18] with a charge of 3% of sodium sulfite on wood and after thermal treatment for 6 minutes at 130°C.

Pulp treatment and bleaching conditions:

First all pulps were pressed to 40% consistency, pretreated and washed with 0.4% DTPA for 15 minutes at 60 C and 3 % consistency, to eliminate metal ions, and dissolved solids which impair the bleaching reactions. Following the treatment, the pulps were pressed to 40%+ consistency and bleached. The experimental conditions for the bleaching experiments with the CTMP pulp from mill B and the Pinus Radiata CTMP are given in Table 5. The conditions for the bleaching results of the CTMP pulp of mill A are given in reference 1. For each bleaching conditions 10 g of pulp were processed for brightness determination, 20g for properties determination and 20g for the effluents characterization.

The normal peroxide bleaching procedure is as follows: the bleaching chemicals are mixed by hand with either 10 or 20-g pulp while simultaneously adjusting the pulp consistency with demineralized water to the desired levels. Subsequently, the bags are sealed and immersed in the water of a thermostatically controlled bath for the bleaching reactions to occur, for given set times. After bleaching residual peroxide and pH is measured, and the pulps are neutralized to destroy the bleaching agents and adjust the pH to minimize brightness reversion. For hydrogen peroxide bleaching, sodium metabisulfite is used. The method followed in the neutralization of the pulps consists of diluting the pulp to 4% consistency with the neutralizing agent, mixing the slurry for 5 minutes, and pressing the pulp to 18% consistency. After neutralization, two samples of 3.5 g each are used to make the handsheets.

In double stage peroxide bleaching, after the first stage the pulp is diluted to 4% without neutralization. After agitation the slurry is pressed to 40% consistency. The bleaching chemicals are then added to the pulp and the normal peroxide bleaching procedure followed for the second stage.

In peroxide-hydrosulfite bleaching the first stage is made following the normal peroxide bleaching procedure described above. After the peroxide bleaching stage the pulp is diluted to 15% consistency with deionized water and subsequently with a solution of sodium metabisulfite to a consistency of 12% and a pH of 5.5. A small amount of water containing DTPA is added next. At this stage the pulp sample in the plastic bag is purged with nitrogen for 2 minutes. The required hydrosulfite solution is finally added at this stage to obtain the desired charge on wood and pulp consistency (10%). The pulp is purged once more for 1 minute prior to immersion and reaction in the thermostated bath. After completion of the bleaching time the pulp is diluted to 1% consistency and pressed to 20% to eliminate the bisulfite and thiosulfate that may have been produced.

Pulp and handsheet properties:

For standard brightness pad measurements the pulps are disintegrated for two minutes at a consistency of approximately 0.3%. The sheets are made with demineralized water on a British sheet machine following the procedures prescribed by CPPA. The sheets are pressed for three minutes at 50 psig and dried for 24 hours at 23 C and 50% relative humidity. The brightness is measured on a Technibrite.

For freeness and dry handsheet property determination the pulp is hot disintegrated prior to sheet making. All standard procedures of CPPA are followed for sheet making and testing.

Complete and detailed experimental procedures followed in this work can be found in reference 19.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Daniel Bergeron, Luc Beaudoin, Mavi Pizzolitto and Francine Charron for their technical assistance in the experimentation and preparation of this manuscript. The financial assistance of Hymac in the form of a scholarship given to Stéphane Lafrenière is also gratefully acknowledged.

Table 5.
Experimental Bleaching Conditions

	P	PP		PY	
	HC	MC P1	HC P2	HC P1	MC Y2
Consistency (%)	25	12	25	25	10
Temperature (°C)	60	60	60	60	60
Reaction time (min)	120	90	150	120	60
DTPA (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
pH	10.8-12.0	10.2- 11.2	11.2- 11.8	10.8-12	5.5
Na ₂ SiO ₃ (%)	0.8-4.2	0.3-1.0	1.8-5.3	0.8-4.2	--
Epsom Salt (%)	0.05	0.05	0.05	0.05	--
NaOH	1.1-5.6	0.4-1.3	1.8-5.3	1.1-5.6	--
H ₂ O ₂ (%)	1,2,3,5	2, 3, 4, 6 1/5	4/5	1,2,3,5	--
Na ₂ S ₂ O ₄	---	---	---	---	1.0

Note: Ratio: Total Alkalinity to Peroxide is 1.2 to 1.0 (w/w)

REFERENCES

1. Dessureault, S., Lafrenière, S., Barbe, M.C., Leduc, C. and Daneault, C., " Bleaching processes for the production of mechanical and chemi-mechanical pulps of high brightness " 1991 CPPA Pacific coast and western branch meeting, Whistler, B.C.
2. Barbe, M.C., Dessureault, S. and Janknecht, S., "The future of Aspen BCTMP: market trends and technologies", Preprints 1990 Pan Pacific Paper Conference, Vancouver, pp. 1-15-0 to 1-15-24.
3. Gagné, C., Barbe, M.C. and Daneault, C., "Comparison of bleaching processes for mechanical and chemi-mechanical pulps", TAPPI Journal, Vol. 71, No. 11, November 1988, pp. 89-98.
4. Leduc, C., Gagné, C., Barbe, M.C. and Daneault, C., "Bleaching of chemi-mechanical pulps: a comparison of oxidizing and reducing multistage sequences", Preprints, TAPPI Pulping Conference, October 24-28, Seattle (1989).
5. Leduc, C., Barbe, M.C., Gagné, C. and Daneault, C., "Blancheur et aspect jaunâtre des pâtes PCTM: impact sur les coûts de blanchiment", 77th CPPA

- Annual Meeting, January 28 - February 1, Montreal (1991).
6. Liebergott, N., Heitner, C., "Multistage brightening of high yield and ultra high yield pulps", European patent application EP 0187477.
 7. Barbe, M.C., Gagné, C., Leduc, C. and Daneault, C. "Bleaching process for the production of high bright pulps", Patent pending.
 8. Janknecht, S., Dessureault, S. and Barbe, M.C., "Review of Loblolly Pine mechanical and chemi-mechanical pulping; pulp properties, process features and pulp production costs", Preprints TAPPI Pulping Conference, October 14-17, Toronto (1990).
 9. Barbe, M.C., Dessureault, S. and Janknecht, S., "Review of mechanical and chemi-mechanical Pine pulping." Preprints TAPPSA Conference, Johannesburg, p-345, (June 1990)
 10. Lafrenière, S., Janknecht, S., Dessureault, S. and Barbe, M.C., "The importance of pulp washing in peroxide bleaching", To be published.
 11. Page, D.H., Barbe, M.C., Seth, R.S. and Jordan, B.D., "The mechanism of curs creation, removal and retention in pulp fibres.", Journal of Pulp & Paper Science, Vol.10, No.5, J74-J79, May 1984.
 12. Beaudoin, L., Dessureault, S., Barbe, M.C. and Lavallée, H.C., "Treatment alternatives of refiner mechanical and chemi-mechanical pulp mill effluents", 77th Annual Meeting, CPPA, (1991), p. A235-A253.
 13. Hook, J., Wallin S. and Akerlund, G., "Optimization and Control of two stage peroxide bleaching", Proceedings 1989 TAPPI Pulping Conference, October 1989, pp. 267-275.
 14. Loughheed, M. and Presley, J.R., "The upgrading of a bleach plant: mill experience with a two stage bleach plant retrofit", 1989 Pulping Conference, p.261-265.
 15. Carmichael, D., "Bleaching mechanical pulp with peroxides: new processes, new products are possible", Pulp & Paper Canada 89:10, 1988, p.39-42.
 16. Gagné, C., Barbe, M.C., Rémillard, B. and Lapointe, M., "Properties of mechanical and chemi-mechanical jack Pine pulps: Part IV: Bleaching studies., Pulp and Paper Can 91(6): T221-230 (June 1990).
 17. Wearing, J.T., Barbe, M.C., and Ouchi, M.D., "The effect of white-water contamination on newsprint properties", Pulp and Paper Science, Vol.11, No.4, J113, (1985).
 18. Rémillard, B., Barbe, M.C., Jossart, D., Lapointe, M. and Law, R.N., "Properties of mechanical and chemi-mechanical Jack Pine pulps. Part II, chemi-thermomechanical pulps, Tappi Pulping Conference, 1987, Washington D.C., p.311-318.
 19. Lafrenière, S., "Optimisation de séquences de blanchiment de pâtes mécaniques et chimico-thermo-mécanique", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, (1992).